

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186722

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 15/08

G03G 15/20

(21)Application number : 08-347565

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : ONO MANABU
MATSUNAGA SATOSHI**(54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPING TONER, IMAGE FORMING METHOD, TONER RESIN COMPOSITE AND MANUFACTURE OF TONER RESIN COMPOSITE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic image developing toner having a wide fixable temperature area, excellent in reproducibility of dots, and capable of forming a stable image.

SOLUTION: In an electrostatic image developing toner containing at least a binder resin and a coloring agent, the binder resin in the toner substantially contains no tetrahydrofuran(THF) insoluble component, the hydroxyl valence of the low molecular weight component corresponding to the molecular weight area of 50,000 or less is 20 (mgKOH/g) or less in the molecular weight distribution of gel permeation chromatography(GPC) of THF soluble component, and the high molecular weight component corresponding to the area exceeding the molecular weight of 50,000 is formed of a polymer obtained by the reaction of a mixture of a lower molecular weight polyester and a low molecular weight wax represented by the formula R-Y with a diisocyanate compound and/or a polyisocyanate compound. In the formula, R represents hydrocarbon group, and Y represents hydroxyl, carboxyl, alkylether, ester, or sulfonyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3392001

[Date of registration]

24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the toner for electrostatic-charge image development which contains binding resin and a coloring agent at least the binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or $R-Y[R]$ which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] The toner for electrostatic-charge image development characterized by things.

[Claim 2] For 200-2,000, and weight average molecular weight (M_w), number average molecular weight (M_n) is [this low-molecular-weight wax / 400-3,000, and M_w/M_n] the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 with which it is characterized by being 3.0 or less.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 with which this wax component is characterized by showing the maximum endoergic peak in a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of **9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter.

[Claim 4] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by containing the low-molecular-weight polymer component which forms the Maine peak in the field of molecular weight 2000-30,000, and the amount polymer component of macromolecules which forms a subpeak or a shoulder in the field exceeding molecular weight 50,000 in the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) measured by the tetrahydrofuran (THF) extractives of the binding resin in this toner.

[Claim 5] The binding resin in this toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 4 substantially characterized by for the surface ratio of the low molecular weight constituent which shows 1,000 or less molecular weight being 15% or less, and the surface ratio of the amount component of macromolecules which shows 1 million or more molecular weight being 0.5 - 25% in the molecular weight distribution of GPC of THF extractives excluding THF insoluble matter.

[Claim 6] The electrification process which impresses an electrical potential difference to an electrification member, and is charged from the exterior to the charged body-ed at least, The process which forms an electrostatic-charge image in the electrified charged body-ed, and the development process which develops an electrostatic-charge image with a toner and forms a toner image on the charged body-ed, It is the image formation approach of having the imprint process which imprints the toner image on the charged body-ed to record material, and the fixing process which carries out heating fixing of the toner image on record material. This toner

Binding resin and a coloring agent are contained at least. The binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or $R-Y$ [R which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] The image formation approach characterized by things.

[Claim 7] The image formation approach according to claim 6 that this heating fixing process does not have supply of the liquid for offset prevention, or is characterized by carrying out heating fixing of the toner image at record material with the heating anchorage device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 8] The image formation approach according to claim 6 or 7 that this heating fixing process is characterized by carrying out heating fixing of the toner image at record material by the pressurization member which carries out an opposite pressure welding to the heating object by which fixed support was carried out, and this heating object and which is stuck on this heating object through a film.

[Claim 9] The image formation approach according to claim 6 to 8 that this electrification process is characterized by contacting an electrification member to the charged body-ed, impressing an electrical potential difference to an electrification member from the exterior, and charging the charged body-ed.

[Claim 10] The image formation approach according to claim 6 to 9 characterized by this electrostatic latent-image support and imprint equipment contacting in the case of the process which develops the electrostatic latent image on electrostatic latent-image support with a toner, and carries out electrostatic image transfer of this toner image to record material through imprint equipment.

[Claim 11] The image formation approach according to claim 6 to 10 characterized by using the developer with which the enveloping layer containing a conductive particle is formed in the front face of the toner support which conveys a toner to the development field formed between electrostatic latent-image support.

[Claim 12] The image formation approach according to claim 6 to 11 that number average molecular weight (M_n) of this low-molecular-weight wax is characterized by 200-2,000, and weight average molecular weight (M_w) being [400-3,000, and M_w/M_n] 3.0 or less.

[Claim 13] The image formation approach according to claim 6 to 12 that this wax component is characterized by showing the maximum endoergic peak in a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of ± 9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter.

[Claim 14] The image formation approach according to claim 6 to 13 characterized by containing the low-molecular-weight polymer component which forms the Maine peak in the field of molecular weight 2000-30,000, and the amount polymer component of macromolecules which forms a subpeak or a shoulder in the field exceeding molecular weight 50,000 in the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) measured by the tetrahydrofuran (THF) extractives of the binding resin in this toner.

[Claim 15] The binding resin in this toner is the image formation approach according to claim 6 to 14 substantially characterized by for the surface ratio of the low molecular weight constituent which shows 1,000 or less molecular weight being 15% or less, and the surface ratio of the amount component of macromolecules which shows 1 million or more molecular weight being 0.5 - 25% in the molecular weight distribution of GPC of THF extractives excluding THF insoluble matter.

[Claim 16] The electrification process which impresses an electrical potential difference to an

electrification member, and is charged from the exterior to the charged body-ed at least, The process which forms an electrostatic-charge image in the electrified charged body-ed, and the development process which develops an electrostatic-charge image with a toner and forms a toner image on the charged body-ed, The 1st imprint process which imprints the toner image on the charged body-ed on a middle imprint object, and the 2nd imprint process which imprints the toner image on this middle imprint object to record material, It is the image formation approach of having the fixing process which carries out heating fixing of the toner image on record material. This toner Binding resin and a coloring agent are contained at least. The binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or R-Y[R which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] The image formation approach characterized by things.

[Claim 17] The image formation approach according to claim 16 that this heating fixing process does not have supply of the liquid for offset prevention, or is characterized by carrying out heating fixing of the toner image at record material with the heating anchorage device which does not have a fixing assembly cleaner.

[Claim 18] The image formation approach according to claim 16 or 17 that this heating fixing process is characterized by carrying out heating fixing of the toner image at record material by the pressurization member which carries out an opposite pressure welding to the heating object by which fixed support was carried out, and this heating object and which is stuck on this heating object through a film.

[Claim 19] The image formation approach according to claim 16 to 18 that this electrification process is characterized by contacting an electrification member to the charged body-ed, impressing an electrical potential difference to an electrification member from the exterior, and charging the charged body-ed.

[Claim 20] The image formation approach according to claim 16 to 19 characterized by using the developer with which the enveloping layer containing a conductive particle is formed in the front face of the toner support which conveys a toner to the development field formed between electrostatic latent-image support.

[Claim 21] The image formation approach according to claim 16 to 20 that number average molecular weight (Mn) of this low-molecular-weight wax is characterized by 200-2,000, and weight average molecular weight (Mw) being [400-3,000, and Mw/Mn] 3.0 or less.

[Claim 22] The image formation approach according to claim 16 to 21 that this wax component is characterized by showing the maximum endoergic peak in a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of **9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter.

[Claim 23] The image formation approach according to claim 16 to 22 characterized by containing the low-molecular-weight polymer component which forms the Maine peak in the field of molecular weight 2000-30,000, and the amount polymer component of macromolecules which forms a subpeak or a shoulder in the field exceeding molecular weight 50,000 in the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) measured by the tetrahydrofuran (THF) extractives of the binding resin in this toner.

[Claim 24] The binding resin in this toner is the image formation approach according to claim 16 to 23 substantially characterized by for the surface ratio of the low molecular weight constituent which shows 1,000 or less molecular weight being 15% or less, and the surface ratio of the amount component of macromolecules which shows 1 million or more molecular weight being 0.5 - 25% in the molecular weight distribution of GPC of THF extractives excluding THF insoluble

matter.

[Claim 25] It is the resin constituent for toners used for the toner for electrostatic-charge image development. The binding resinous principle of this resin constituent for toners (a)

Tetrahydrofuran (THF) insoluble matter is less than [30wt%], and it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The mixture and the diisocyanate compound of a low-molecular-weight wax which have the with a molecular weight of 50,000 or less low-molecular-weight polymer, ii low-molecular-weight polyester, and the following general formula which a hydroxyl value presents 20 or less mgKOH/g, And/or, polymer R-Y[R obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] The resin constituent for toners characterized by containing.

[Claim 26] The resin constituent for toners according to claim 25 with which number average molecular weight (Mn) of this low-molecular-weight wax is characterized by 200-2,000, and weight average molecular weight (Mw) being [400-3,000, and Mw/Mn] 3.0 or less.

[Claim 27] The resin constituent for toners according to claim 25 or 26 with which this wax component is characterized by showing the maximum endoergic peak in a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of **9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter.

[Claim 28] It is the manufacture approach of the resin constituent used for the toner for electrostatic-charge image development. This resin constituent into low-molecular-weight polyester and the mixture of the low-molecular-weight wax which has the following general formula A diisocyanate compound and/ Or (a) tetrahydrofuran (THF) insoluble matter is less than [30wt%] by making the poly isocyanate compound react. (b) In the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of THF extractives i) The mixture and the diisocyanate compound of a low-molecular-weight wax which have the low-molecular-weight polymer, ii low-molecular-weight polyester, and the following general formula equivalent to the with a molecular weight of 50,000 or less field to which a hydroxyl value presents 20 or less mgKOH/g, And/or, amount polymer R-Y[of macromolecules] [R equivalent to the field exceeding the molecular weight 50,000 obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] The manufacture approach of the resin constituent for toners characterized by generating to coincidence.

[Claim 29] The manufacture approach of the resin constituent for toners according to claim 28 characterized by reacting under the existence of a low-molecular-weight polymer whose hydroxyl value presents 20 or less mgKOH/g.

[Claim 30] The manufacture approach of the resin constituent for toners according to claim 28 or 29 that number average molecular weight (Mn) of this low-molecular-weight wax is characterized by 200-2,000, and weight average molecular weight (Mw) being [400-3,000, and Mw/Mn] 3.0 or less.

[Claim 31] The manufacture approach of the resin constituent for toners according to claim 28 to 30 that this wax component is characterized by showing the maximum endoergic peak in a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of **9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for developing an electrostatic-charge latent image in electrophotography, electrostatic printing, and the image formation approach like magnetic recording. It is related with the image formation approach using the toner for electrostatic-charge image development and this toner with which the fixing method which makes record material carry out heating fixing of the ***** especially formed with the toner is presented and the resin constituent used for this toner, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many approaches are learned as indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. as a xerography Generally use the photoconductivity matter and an electric latent image is formed on a photo conductor with various means. Subsequently, after developing this latent image using a toner and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, The toner which was established with heating, a pressure, heating pressurization, or a solvent steam, does not obtain a duplication, and was not further imprinted on the photo conductor, but remained is cleaned by various approaches, and an above-mentioned process is repeated.

[0003] In recent years, such a reproducing unit is becoming a miniaturization, the formation of twist lightweight and twist improvement in the speed, and the engine-performance nearby altitude that high-reliability is pursued severely and required of a toner as a result more. For example, although various approaches and equipment are developed about the process established on sheets, such as paper, in the toner image, the present most general approach is a heating sticking-by-pressure method with a heat roller. The heating sticking-by-pressure method with a heat roller is established by making the front face of the heat roller which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner pass through the toner image surface of an established sheet, contacting under pressurization. Thermal efficiency at the time of a toner image being established on an established sheet can be established that it is very good and quickly, and this approach has it in a high-speed electrophotography copying machine in order to contact under pressurization of the front face of a heat roller and the toner image of an established sheet. [very effective]

[0004] However, in heat roller fixing used abundantly conventionally [above-mentioned], there are time amount against image formation actuation until (1) heat roller reaches predetermined temperature, and the so-called weight time amount.

[0005] (2) In order to prevent the transition **** offset phenomenon of the toner to poor fixing and the heating roller by changing the temperature of a heating roller by passage or other external factors of record material, while maintaining a heating roller to the optimal temperature, for that having to enlarge the heat capacity of a heating roller or a heating object and this taking big power, it also becomes the cause of the temperature up inside the plane in image formation equipment.

[0006] (3) Since record material and the toner on record material are slowly cooled in case passage discharge of the record material is carried out in a heating roller, since a pressurization

roller is whenever [low-temperature] compared with a fixing roller, the adhesiveness of a toner may be in a high condition and the paper jam by the curvature of a roller involving in offset or record material conjointly may be produced. The problem of ** is not solved fundamentally.

[0007] In JP,63-313182,A by these people, toner ***** is heated through the heat-resistant sheet which moves to the shape of a pulse with the heating element of the low-fee capacity which carried out energization generation of heat, by the anchorage device fixed to record material, weight time amount is short and the image formation equipment of a low power is proposed. Moreover, similarly, in the anchorage device which carries out heating fixing of the ***** of a toner to record material through a heat-resistant sheet in JP,1-187582,A by these people, it is that this heat-resistant sheet has a heat-resistant layer, a mold release layer, or a low resistive layer, and the anchorage device which prevents an offset phenomenon effectively is proposed.

[0008] However, in order to realize the fixing approach that weight time amount is a low power short, attaining fixable [to the record material of outstanding toner *****], prevention of offset, etc., the place which is undertaken to the property of a toner in addition to the anchorage device like **** is very large.

[0009] The approach using what has two peaks in molecular weight distribution, the approach of adding in a toner the low-molecular-weight polyolefine polymer represented with ** low-molecular-weight wax, etc. are proposed as binder resin of ** toner from the idea of giving fixable [good] and offset-proof nature conventionally to the toner itself.

[0010] ** As an approach, JP,56-16144,A, JP,2-235069,A, JP,63-127254,A, JP,3-26831,A, JP,62-9356,A, JP,3-72505,A, etc. are indicated, and JP,52-3304,A, JP,52-3305,A, JP,57-52574,A, JP,58-215659,A, JP,60-217366,A, JP,60-252361,A, JP,60-252362,A, etc. are indicated as the approach of **.

[0011] however, only by only merely using for a molecular weight distribution the binder resin which has two peaks, or making a certain kind of release agent contain in a toner Although the improvement of fixable [a certain amount of] and offset-proof nature is found Distribution of other components, such as a wax, is checked, or it is easy to produce the maldistribution of a specific component, isolation, etc., and it not only produces heterogeneity for the binder component in a toner, but becomes causes, such as welding to image dirt, such as fogging, a sensitization member, etc., and filming, by this.

[0012] On the other hand, in JP,62-78569,A, the toner using the polyester which has the aliphatic hydrocarbon radical of the saturation of carbon numbers 3-22 or partial saturation in a side chain is proposed. Moreover, in JP,63-225244,A, the toner which uses two kinds of polyester as binding resin is proposed.

[0013] However, also in these toners, since the compatibility of polyester resin and a polyolefine wax is bad, a large number are intermingled in a toner, the electrification nature of a toner is checked, development nature is worsened or the wax particle which the maldistribution of a polyolefine wax becomes easy to generate and was generated by partial isolation of this wax at the time of toner manufacture causes trouble to the endurance and shelf life of a toner. In using two kinds of polyester with which especially melt viscosity differs, the dispersibility of the polyolefine wax to the inside of polyester resin with low viscosity does not become enough, but the problem like the above becomes remarkable. Moreover, it also becomes causes, such as welding to generating, a sensitization member, etc. of poor cleaning, and filming, and a problem is produced in matching with image formation equipment.

[0014] In order to improve the compatibility of for example, a toner constituent, and dispersibility there, when the kneading conditions at the time of melting kneading at the time of toner manufacture are strengthened, in order for the molecular weight at the time of a toner to fall, the problem of worsening offset-proof nature, especially the hot offset nature by the side of an elevated temperature arises by cutting of the chain of the binder resin in the toner by kneading etc. Moreover, in order to take out sufficient effectiveness to offset-proof nature, when a wax is added so much, aggravation of blocking resistance and distribution of a wax get worse more, the contamination to toner support front faces, such as a carrier and a sleeve, is promoted, an image deteriorates, and it becomes a problem practically.

[0015] On the other hand, in JP,2-129653,A and JP,3-46668,A, the toner using the polyester which processed polyester resin in an acid or alcohol as binding resin is proposed.

[0016] Although a certain amount of improvement is found by fixable and electrification nature, since these toners have few carbon numbers of the monoalcohol alkyl group to be used as 10, they produce elevated-temperature-proof offset nature, shelf life, and the still newer problem in the endurance at the time of long-term use of a toner etc. according to about [hardly contributing to an improvement of the dispersibility of a polyolefine wax], and the plastic effectiveness by elasticity-izing of polyester resin by installation of this monoalcohol conversely, or unreacted alcohol.

[0017] Furthermore, in JP,7-36210,A, the 1st class alcohol of long-chain and the poly isocyanate are used at the time of toner manufacture, and the binding resin and melting mixing which have a hydroxyl group, and the graft-ized technique are indicated. However, since the whole binding resin is plasticized in this case, although low-temperature fixing-ization improves, offset-proof nature gets worse. That is, it does not result in expansion of an effective fixing field. Moreover, the nasty smell resulting from the unreacted poly isocyanate is not desirable to a toner.

[0018] Moreover, although the technique which adds the reactant of long-chain alcohol and aromatic series diisocyanate in a toner is indicated in JP,7-56386,A, it does not result in expansion of an effective fixing field like the above. Moreover, since it is not taken into consideration by the dispersibility in the inside of a toner, it becomes inadequate highly minute development and matching with image formation equipment.

[0019] Although the various engine performance demanded from a toner which was mentioned above has many mutually reciprocal things and research on the all-inclusive correspondence in which was expected increasingly to be satisfied with high performance of both them moreover in recent years, and it also included the development property further is done, there is no still sufficient thing.

[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the purpose of this invention -- the fault of this conventional technique -- large -- improving -- fixable and offset-proof nature -- improving -- in addition -- and over a long period of time, it is stabilized, a high-definition image is realized, and the electrophotography process which has a bad influence neither on a photo conductor nor toner support is provided with the image formation approach and this resin constituent for toners using the toner for electrostatic-charge image development and this toner which make application possible at altitude, and its manufacture approach.

[0021]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, by specifying the structures and those manufacture approaches of each polymer component which constitutes a resin constituent and this resin constituent, this invention person etc. has the very large temperature region which can be established, and is excellent in the repeatability of a dot, and came to complete header this invention for the ability of the stable good image to be formed.

[0022] In the toner for electrostatic-charge image development with which this invention contains binding resin and a coloring agent at least namely, the binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or $R-Y$ [R which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] It is the toner for electrostatic-charge image development characterized by things.

[0023] Moreover, the electrification process which this invention impresses an electrical potential difference to an electrification member from the exterior at least, and is charged to the charged body-ed, The process which forms an electrostatic-charge image in the electrified

charged body-ed, and the development process which develops an electrostatic-charge image with a toner and forms a toner image on the charged body-ed, It is the image formation approach of having the imprint process which imprints the toner image on the charged body-ed to record material, and the fixing process which carries out heating fixing of the toner image on record material. This toner Binding resin and a coloring agent are contained at least. The binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or R-Y[R which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] It is the image formation approach characterized by things.

[0024] Moreover, the electrification process which this invention impresses an electrical potential difference to an electrification member from the exterior at least, and is charged to the charged body-ed, The process which forms an electrostatic-charge image in the electrified charged body-ed, and the development process which develops an electrostatic-charge image with a toner and forms a toner image on the charged body-ed, The 1st imprint process which imprints the toner image on the charged body-ed on a middle imprint object, and the 2nd imprint process which imprints the toner image on this middle imprint object to record material, It is the image formation approach of having the fixing process which carries out heating fixing of the toner image on record material. This toner Binding resin and a coloring agent are contained at least. The binding resin of this toner (a) Do not contain tetrahydrofuran (THF) insoluble matter substantially, but it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The hydroxyl value of the low molecular weight constituent equivalent to a with a molecular weight of 50,000 or less field is below 20 (mgKOH/g). ii) The mixture of the low-molecular-weight wax with which the amount component of macromolecules equivalent to the field exceeding molecular weight 50,000 has low-molecular-weight polyester and the following general formula, a diisocyanate compound, and/ Or R-Y[R which is the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] It is the image formation approach characterized by things.

[0025] This invention is a resin constituent for toners used for the toner for electrostatic-charge image development. Moreover, the binding resinous principle of this resin constituent for toners (a) Tetrahydrofuran (THF) insoluble matter is less than [30wt%], and it sets to the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of (b) THF extractives. i) The mixture and the diisocyanate compound of a low-molecular-weight wax which have the with a molecular weight of 50,000 or less low-molecular-weight polymer, ii low-molecular-weight polyester, and the above-mentioned general formula which a hydroxyl value presents 20 or less mgKOH/g. And/or, it is the resin constituent for toners characterized by containing the polymer obtained by the reaction with the poly isocyanate compound.

[0026] Furthermore, this invention is the manufacture approach of the resin constituent used for the toner for electrostatic-charge image development. This resin constituent into low-molecular-weight polyester and the mixture of the low-molecular-weight wax which has the following general formula A diisocyanate compound and/ Or (a) tetrahydrofuran (THF) insoluble matter is less than [30wt%] by making the poly isocyanate compound react. (b) In the molecular weight distribution of the gel permeation chromatography (GPC) of THF extractives i) The mixture and the diisocyanate compound of a low-molecular-weight wax which have the low-molecular-weight polymer, ii low-molecular-weight polyester, and the following general formula equivalent to the with a molecular weight of 50,000 or less field to which a hydroxyl value presents 20 or less mgKOH/g, And/or, amount polymer R-Y[of macromolecules] [R equivalent

to the field exceeding the molecular weight 50,000 obtained by the reaction with the poly isocyanate compound: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.] It is the manufacture approach of the resin constituent for toners characterized by generating to coincidence.

[0027]

[Embodiment of the Invention] The toner for electrostatic-charge image development of this invention becomes possible [that it is compatible in altitude in low-temperature fixing and elevated-temperature-proof offset nature] by having the binding resinous principle obtained by the amount polymer component of macromolecules (D) obtained by the reaction with the low-molecular-weight polymer component (A) which presents a low hydroxyl value, low-molecular-weight polyester (B) and mixture with the low-molecular-weight wax (C) which has specific structure, a diisocyanate compound, and/or the poly isocyanate compound. Moreover, while low-temperature fixing and offset-proof nature improve much more by making the hydroxyl value of a low-molecular-weight polymer component (A) into 20 or less mgKOH/g, and introducing a long-chain alkyl group into the amount polymer component of macromolecules (D) Since the dispersibility of the wax component in a binding resinous principle or other additives is improved, it excels also in matching nature with about [that the electrification property of a toner will become good], and image formation equipment, and many problems, such as poor cleaning and toner welding, are prevented beforehand. Furthermore, improvement in productive efficiency is achieved also in the production side of a toner.

[0028] 20 or less mgKOH/g of hydroxyl values which this polymer component (A) presents is 10 or less mgKOH/g more preferably, and presentation adjustment of the low-molecular-weight polymer component (A) contained in the binding resinous principle concerning this invention is carried out so that it may become 5 or less mgKOH/g preferably especially.

[0029] Since the mobility of a chain is comparatively large, the relaxation rate of electrification will increase and the low-molecular-weight polymer in a binding resinous principle will become what has the inadequate frictional electrification of a toner, if a hydroxyl value exceeds 10 mgKOH/g. Moreover, in order to check homogeneity distribution of wax components, such as polyolefine, the electrification property of a toner gets worse remarkably.

[0030] In this invention, measurement of the acid number is performed in the hydroxyl value of a resin constituent, and a list by the following approach.

[0031] First, a sample is weighed precisely to a 100ml measuring flask, 50ml of xylenes is added to measurement of a hydroxyl value, and it dissolves with a 120-degree C oil bath. Xylene 50ml is taken to another measuring flask as a blank, and the same actuation as the following is performed.

[0032] 5ml of mixed liquor of an acetic anhydride/pyridine (1/4) is added after the dissolution. After heating for 3 hours or more, oil bath temperature is made into 80 degrees C, little distilled water is added, and it maintains for 2 hours. It cools radiationally after that and a flask wall is often washed by the little organic solvent. A phenolphthalein (methanol solution) indicator is added and it is 1/2N. By KOH / methanol titrant, potentiometric titration is performed and it asks for OH ** from a bottom type.

[0033]

OH ** = $28.05 \times f \times (Tb - TS) / S + AS$: The amount of samples (g)

TS: Sample titration value (ml)

Tb: Blank titration value (ml)

f: Titrant factor A : acid-number one side of a sample and measurement of the acid number are performed according to "JIS K1557-1970", carry out weighing capacity of the sample, melt to a mixed solvent, and add water. Potentiometric titration is performed for this liquid by 0.1 N-NaOH using a glass electrode, and it asks for the acid number.

[0034] Although it is possible as this polymer component (A) concerning this invention to use a well-known thing if a hydroxyl value is 20 or less mgKOH/g, polyester resin and vinyl system resin are suitable as an object for toners.

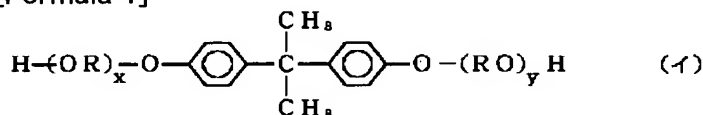
[0035] The polyester resin preferably used for this polymer component (A) concerning this invention is as follows.

[0036] All 45-55-mol% in a component is an alcoholic component, and 55-45-mol% of the presentation of this polyester resin is an acid component.

[0037] As an alcoholic component, they are ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2, 3-butanediol, a diethylene glycol, triethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 2-ethyl -1, 3-hexandiol, hydrogenation bisphenol A, and the bisphenol derivative expressed with formula (b).;

[0038]

[Formula 1]

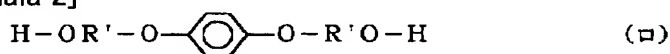


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ
1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

[0039] Moreover, diols shown by formula (b);

[0040]

[Formula 2]



(式中 R' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$)

The diols of ** are mentioned.

[0041] The amber acid permuted by the alkyl group of the alkyl dicarboxylic acid like benzene dicarboxylic acid, such as a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, and phthalic anhydride, or the anhydride; amber acid of those, an adipic acid, a sebacic acid, and an azelaic acid or the anhydride of those, and also carbon numbers 6-18 as a divalent carboxylic acid which contains more than 50mol% among [all] an acid component, or its anhydride; the partial saturation dicarboxylic acid like a fumaric acid, a maleic acid, a citraconic acid, and an itaconic acid or its anhydride is mentioned.

[0042] Furthermore, the polyhydric alcohol like the oxy-alkylene ether of a glycerol, pentaerythritol, sorbitol, sorbitan, and novolak mold phenol resin is mentioned as an alcoholic component, and the multiple-valued carboxylic acids like trimellitic acid, pyromellitic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, or its anhydride are mentioned as an acid component.

[0043] these polyhydric alcohol and multiple-valued carboxylic acids -- all alcoholic components or all acid components -- receiving -- 0.5-10-mol% -- if -- **** -- ****ing -- desirable -- 1-7-mol% -- if -- **** -- ****ing -- further -- desirable -- 1.5-5-mol% -- it is the case where it contains.

[0044] It is the bisphenol derivative shown by said formula (b) as an alcoholic component of desirable polyester resin, and the dicarboxylic acid like a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid or its anhydride, an amber acid, an n-dodecenyl succinic acid or its anhydride, a fumaric acid, a maleic acid, and a maleic anhydride is mentioned to this invention as an acid component. As a bridge formation component, the oxy-alkylene ether of trimellitic anhydride, benzophenone tetracarboxylic acid, pentaerythritol, and novolak mold phenol resin is mentioned as a desirable thing.

[0045] the inside of these -- especially -- as an alcoholic component -- said (**) -- it is desirable to use collectively the ethylene oxide adduct (for EO-BPA to be called hereafter) which is a bisphenol derivative shown by the formula, and a propylene oxide adduct (for PO-BPA to be called hereafter), and although what is necessary is just EO-BPA/PO-BPA=0.01-10 if it becomes, the content ratio is a case expressed with the mole fraction where it is preferably set to 0.05-5, and is the case where it is set to 0.1-3 still more preferably.

[0046] the glass transition temperature (T_g) of this polyester resin -- 40-80 degrees C -- desirable -- 50-70 degrees C -- it is -- number average molecular weight (M_n) -- 2,000-40,000 -- desirable -- 2,500-20,000 -- it is -- weight average molecular weight (M_w) -- 5,000-150,000 -- it is preferably adjusted to 6,000-80,000.

[0047] The following is mentioned as a vinyl system monomer for generating vinyl system resin.

[0048] Styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, The styrene like p-n-dodecyl styrene, and its derivative; Ethylene, The partial saturation polyenes like an ethylene partial saturation monoolefins; butadiene like a propylene, a butylene, and an isobutylene; A vinyl chloride, The halogenation vinyl like a vinylidene chloride, vinyl bromide, and **-ized vinyl; Vinyl acetate; The vinyl ester acid like propionic-acid vinyl and BENZOE acid vinyl; A methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester like dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid stearyl, acrylic-acid 2-KURORU ethyl, The acrylic ester like acrylic-acid phenyl; Vinyl methyl ether, The vinyl ether like vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, The vinyl ketones; N-vinyl pyrrole like a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and the N-vinyl compound; vinyl naphthalene like N-vinyl pyrrolidone; Acrylonitrile, The acrylic-acid derivative or methacrylic-acid derivative like a methacrylonitrile and acrylamide; the above-mentioned alpha, the ester of beta-partial saturation acid, and the diester of a dibasic acid are mentioned.

[0049] Furthermore, a maleic acid, a citraconic acid, an itaconic acid, an alkenyl succinic acid, A fumaric acid, the partial saturation dibasic acid like mesaconic acid; A maleic-acid anhydride, a citraconic anhydride, An itaconic-acid anhydride, the partial saturation dibasic-acid anhydride like an alkenyl succinic-acid anhydride; Maleic-acid methyl half ester, Maleic-acid ethyl half ester, maleic-acid butyl half ester, Citraconic-acid methyl half ester, citraconic-acid ethyl half ester, Citraconic-acid butyl half ester, itaconic-acid methyl half ester, Alkenyl succinic-acid methyl half ester, fumaric-acid methyl half ester, Half ester of the partial saturation dibasic acid like mesaconic acid methyl half ester; A dimethyl maleic acid, The partial saturation dibasic acid ester like a dimethyl fumaric acid; An acrylic acid, a methacrylic acid, alpha like a crotonic acid and a cinnamon acid, beta-partial saturation acid; A crotonic-acid anhydride, The anhydride of the alpha, beta-partial saturation acid-anhydride, this alpha, and beta-partial saturation acid and lower fatty acid like a cinnamon acid anhydride; the monomer which has an alkenyl malonic acid, an alkenyl glutaric acid, alkenyl adipic acids, these acid anhydrides, and a carboxyl group like these monoester is mentioned.

[0050] Furthermore, the monomer which has the hydroxyl like acrylic acids, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, and 2-hydroxypropyl methacrylate, or methacrylic ester, 4-(1-hydroxy-1-methylbutyl) styrene; and 4-(1-hydroxy-1-methyl hexyl) styrene is mentioned.

[0051] As for the glass transition temperature (T_g) of this vinyl system resin, it is desirable that it is 45-80 degrees C, and it is 55-70 degrees C more preferably. As for the number average molecular weight (M_n) of vinyl system resin, it is desirable that it is 2,000-50,000, and it is 2,500-20,000 more preferably. As for the weight average molecular weight (M_w) of vinyl system resin, it is desirable that it is 5,000-200,000, and it is 6,000-100,000 more preferably.

[0052] The low-molecular-weight wax (C) concerning this invention is expressed with the following general formula.

[0053] R-Y[R: A hydrocarbon group is shown. Y: A hydroxyl group, a carboxyl group, an alkyl ether radical, an ester group, and a sulfonyl group are shown.]

As a concrete example of a compound (a) $\text{CH}_3 \text{ nCH}_2\text{OH}$ (CH₂) (b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2) \text{ nCH}_2\text{COOH}$ (c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2) \text{ nCH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2) \text{ mCH}_3$ (d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2) \text{ nCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2) \text{ mCH}_3$ (e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)$

$n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ (n = about 20- about 200, m =0- about 100)

** can be mentioned. These compounds are the derivatives of the (a) compound and a principal chain is straight chain-like saturated hydrocarbon. If it is the compound guided from a compound (a), the thing except having been shown in the above-mentioned example can also be used.

[0054] 400-3,000, and that M_w/M_n is 3.0 or less further have [the above-mentioned compound / number average molecular weight (M_n)] 200-2,000, and desirable weight average molecular weight (M_w). giving such molecular weight distribution -- macromolecule quantification of the above-mentioned low-molecular-weight polyester (B) -- ***** -- alkyl denaturation can be made good and a desirable physical property can be given to a toner. If molecular weight becomes small from the above-mentioned range, it will mechanical be [thermal effect or] easy to be influenced too much, and a problem will arise in offset-proof nature or shelf life. Moreover, if it becomes larger than the above-mentioned range, while reaction effectiveness will fall and the residue of this unreacted isocyanate compound will have a bad influence on a toner property, the addition effectiveness of this low-molecular-weight wax disappears.

[0055] In the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter, the low-molecular-weight wax (C) concerning this invention shows the maximum endoergic peak to a 70-130-degree C field at the time of a temperature up, and is characterized by having the maximum exothermic peak at the time of a temperature fall in the range of **9 degrees C to the peak temperature of this maximum endoergic peak.

[0056] In the DSC curve at the time of a temperature up, when this low-molecular-weight wax (C) dissolves in the above-mentioned temperature field, by coexisting with said volatile component, the moderate plastic effectiveness is exerted on binder resin, and a uniform toner constituent is given at the time of toner manufacture. Moreover, the mold release effectiveness by this wax component distributed to homogeneity is discovered effectively from the first, and reservation of a fixing field and also the development property of a toner fixable [good after toner manufacture] improve.

[0057] On the other hand, with the DSC curve at the time of a temperature fall, the exothermic peak accompanying the coagulation of this low-molecular-weight wax (C) and crystallization is observed. That this exothermic peak exists in the temperature field near this endoergic peak at the time of a temperature up shows that this wax component is more homogeneous, and while the heat responsibility of this wax component will become quick by making this difference small, it can control too much plastic effectiveness. Therefore, contributing to low-temperature fixing greatly in order to plasticize the binder resin mentioned later in an instant, when the toner constituent containing this wax component is heated with an anchorage device, it can also demonstrate a mold-release characteristic effectively according to the synergistic effect with this binder resin, and the wax component concerning this invention becomes possible [attaining coexistence of low-temperature fixable one and elevated-temperature-proof offset nature to altitude]. Moreover, it does not have a bad influence on frictional electrification because the wax of a homogeneous condition distributes, but the development property of a toner becomes what was further excellent. However, since such a wax component has a quick recrystallization rate and it is easy to start phase separation, although problems, such as toner degradation by the external force received from the maldistribution in the inside of a toner and image formation equipment and a blooming of the wax component according to a mothball further, were caused By controlling the amount of volatile components contained in the toner constituent before distribution of about [being solved by the thing which were mentioned above, and for which the amount of survival of the volatile component in a toner constituent is controlled to a precision like], and this wax component the distributed condition of each toner constituent has improved by leaps and bounds, and many properties of a toner were markedly alike and improved.

[0058] That to which a carbon number uses 45 or more as a principal component especially further 35 or more 25 or more in the carbon number distribution measured by the gas chromatography (GC) as a desirable thing with the above-mentioned low-molecular-weight wax (C) is desirable. And control of the plastic effectiveness is easy for the low-molecular-weight composition wax component in which regular strength appears [the peak which appears according to a carbon number (one methylene chain)] for every ** in a carbon number, and it is

preferably used for this invention.

[0059] In order balance is good and to attain many properties of toners, such as a development property, fixable, and elevated-temperature-proof offset nature, to altitude, what has the greatest peak in 30 or more and a pan especially 25 or more carbon numbers 35-150 is used preferably.

[0060] Since an exchange of the heat of a wax is measured by DSC measurement in this invention and the behavior is observed, it is desirable to measure from a measurement principle with the differential scanning calorimeter of the inner heat type input compensation mold of high degree of accuracy. For example, DSC-7 by PerkinElmer, Inc. can be used.

[0061] A measuring method is ASTM. It carries out according to D 3418-82. A 1-time temperature up and after making the temperature lower and taking last hysteresis, the DSC curves used for this invention are 10 degrees C in temperature rate / min, and the DSC curve measured when carrying out a temperature up is used for them.

[0062] In this invention, the molecular weight distribution of a wax are measured by GPC the following condition.

[0063]

<GPC Measuring condition of a wax> Equipment : GPC-150C (Waters make)

Column: Two reams of GMH-HT (TOSOH CORP. make) Temperature : 135 degrees C Solvent : o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow :1.0 ml/min

Sample : it is 0.4ml impregnation [0064] about the sample of 0.15 % of the weight of concentration. It measures the above condition and the molecular-weight calibration curve created by the mono dispersion polystyrene standard sample in molecular-weight calculation of a sample is used. Furthermore, it is computed by carrying out polyethylene conversion by the conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0065] In this invention, carbon number distribution of a wax is measured the following condition by the gas chromatography (GC).

[0066]

<Measuring condition of GC> Equipment : H.P. 5890 Series II (the YOKOGAWA electrical-and-electric-equipment company make)

Column FID inlet : With pressure control : SGE [0067] HT-5 6mx0.53mmIDx0.15micro m Carrier gas: helium 20 ml/min Constant Flow Mode Oven temperature: 40 degrees C -> 450 degrees C

Inlet temperature : 40 degrees C -> 450 degrees C Detector temperature: 450 degrees C

Detector : The pressure control of the inlet was carried out the above condition, and it measured, keeping the optimal flow rate constant, and n-paraffin was used as a correlation sample.

[0068] It is one of the desirable gestalten of this invention to add other low-molecular-weight waxes which are not beforehand expressed with the above-mentioned general formula by the above-mentioned low-molecular-weight wax (C).

[0069] As a low-molecular-weight wax of others which can be applied to this invention, the wax-like matter like polypropylene, polyethylene, a micro crystallin wax, carnauba wax, a SAZORU wax, and paraffin wax, and these oxides and a graft denaturation object are mentioned. these -- independence -- or it can use together and use.

[0070] The weight average molecular weight of these low-molecular-weight waxes has [30,000 or less] 10,000 or less preferably good thing. As an addition, by using in the range of 20 - 70 weight section, matching with said low-molecular-weight polyester (B), a low-molecular-weight wax (C), and the amount polymer component of giant molecules (D) is very good, and can attain the purpose of this invention to altitude to said low-molecular-weight (wax C) 100 weight section.

[0071] The amount polymer component of macromolecules (D) contained in the binding resinous principle concerning this invention is obtained by the reaction with low-molecular-weight polyester (B), the mixture of the low-molecular-weight wax (C) which has specific structure, a diisocyanate compound, and/or the poly isocyanate compound.

[0072] The low-molecular-weight polyester (B) concerning this invention carries out

presentation adjustment of the hydroxyl value which this low-molecular-weight polyester (B) presents with 10 – 50 mgKOH/g more preferably ten to 80 mgKOH/g in order to make reactivity with this isocyanate compound good. When a hydroxyl value is less than 10 mgKOH/g, reacting weight with this isocyanate compound decreases, it becomes difficult to form sufficient amount field of macromolecules, and offset-proof nature etc. becomes inadequate. Moreover, when exceeding 60 mgKOH/g, macromolecule quantification becomes difficult and elevated-temperature-proof offset nature not only gets worse, but it has a bad influence on the electrification nature of a toner. Furthermore, since the addition of this isocyanate compound increases, the nasty smell resulting from it poses a new problem.

[0073] The alcoholic component and acid component of polyester resin of said low-molecular-weight polymer component (A) are used for this low-molecular-weight polyester (B).

[0074] Moreover, in this low-molecular-weight polyester (B), the polyhydric-alcohol component and multiple-valued carboxylic-acid component more than trivalent may be added in the range which does not check reactivity with this isocyanate compound.

[0075] As an especially desirable polyhydric-alcohol component, they are a sorbitol, 1, 2 and 3, 6-hexane TETORU, 1, 4-sorbitan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, cane sugar, 1 and 2, 4-mentor triol, a glycerol, isobutane triol, and 2-methyl, for example. – 1, 2, 4-butane triol, trimethylolethane, trimethylol propane, 1 and 3, and 5-trihydroxy methylbenzene are mentioned.

[0076] As a multiple-valued carboxylic acid, for example Moreover, trimellitic acid, pyromellitic acid, Cyclohexane tricarboxylic acid, 2 and 5, 7-naphthalene tricarboxylic acid, 1, 2, 4-naphthalene tricarboxylic acid, 1 and 2, 4-butane tricarboxylic acid, 1, 2, 5-hexane tricarboxylic acid, 1, 3-dicarboxyl-2-methylene carboxyl propane, 1, 3-dicarboxyl-2-methyl-methylene carboxyl propane, tetrapod (methylene carboxyl) methane, 1, 2 and 7, 8-octane tetracarboxylic acid, and those anhydrides are mentioned.

[0077] As an alcoholic component of the low-molecular-weight polyester (B) preferably used for this invention, the bisphenol derivative shown by said (b) formula is added so that it may become more than 70mol% of all alcoholic components. Moreover, although the mole fractions of EO-BPA/PO-BPA should just be 0.01–10 at this time, it is the case where it is set to 0.1–3 still more preferably that what is necessary is just 0.05–5 preferably.

[0078] When the mole fraction of EO-BPA/PO-BPA becomes less than 0.01, the reactivity of said low-molecular-weight polyester (B) falls, and it is hard to grow up to be sufficient molecular weight. Moreover, Tg becomes low and is not desirable, either, while it becomes difficult to control growth reaction, when this mole fraction exceeds 10.

[0079] When the alcoholic above-mentioned component is used, as an acid component used especially preferably, dicarboxylic acid, such as a phthalic acid or its acid matter of chance, a terephthalic acid, isophthalic acid, an amber acid, n-DODESERU succinic acid or its acid anhydride, a fumaric acid, a maleic acid, and a maleic anhydride, is mentioned.

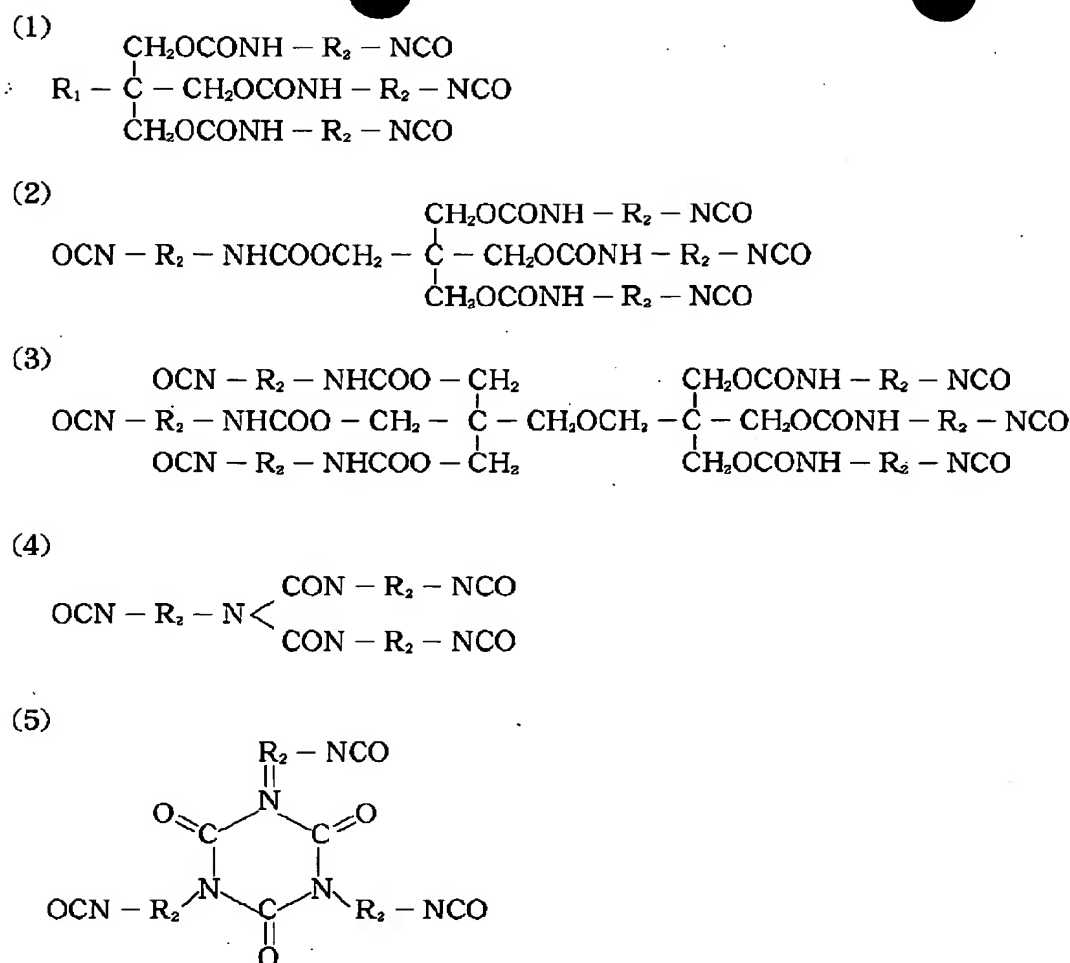
[0080] The following is mentioned as a diisocyanate compound with possible making it react with said low-molecular-weight polyester (B) and mixture of a low-molecular-weight wax (C), and/or a poly isocyanate compound.

[0081] For example, as a diisocyanate compound, TORERIN diisocyanate (Following TDI is called), hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate (Following MDI is called), xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, etc. can be mentioned.

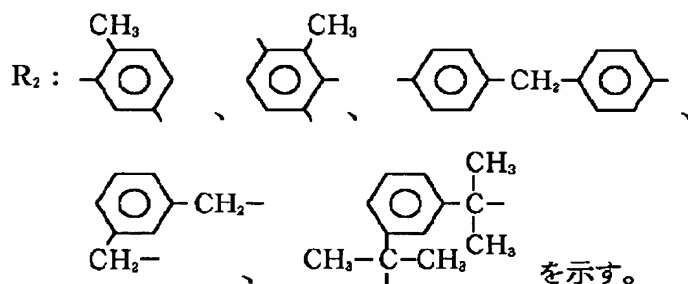
[0082] Moreover, the following is mentioned as a poly isocyanate compound of three to 6 organic functions.

[0083]

[Formula 3]



[R₁ : H、メチル基、エチル基を示す。



(但し、R₂は同一構造式中で同じでもよく、異なってもよい。)]

[0084] the addition of this isocyanate compound -- per [0.1] one mol equivalent of hydroxyl groups of the above-mentioned low-molecular-weight polyester (B) and a low-molecular-weight wax (C) - the 1.0-mol equivalent -- it is the 0.15 - 0.85-mol equivalent preferably. When the addition of this isocyanate compound is under the 0.1-mol equivalent, since there is little reacting weight, it cannot become difficult to form sufficient amount field of macromolecules, and elevated-temperature-proof offset nature cannot be satisfied. Moreover, if the 1.0-mol equivalent is exceeded, in order to cause remarkable macromolecule quantification, low-temperature fixable one is checked, or the dispersibility of other additives becomes difficult and it has a bad influence also on development nature. Moreover, in respect of production, the efficiency of comminution of about [that actuation becomes difficult by thickening of resin] and

a toner also falls.

[0085] In this invention, low-molecular-weight polyester (B), the mixture of the low-molecular-weight wax (C) which has specific structure, a diisocyanate compound, and/or the poly isocyanate compound are made to react, the amount polymer component of macromolecules is manufactured, and an approach which is illustrated below is mentioned as an approach of obtaining the binding resin concerning this invention.

[0086] **1** the mixture 100 weight section of low-molecular-weight polyester (B) and the low-molecular-weight wax (C) which has specific structure -- receiving -- the whole quantity of this isocyanate compound of 0.1 - 10 weight section -- every [a package or / small quantity] -- add continuously. Although the range of reaction temperature is 100-200 degrees C, temperature can be gradually changed depending on the case and reaction time changes with reaction temperature, it is 1 minute - about 6 hours, and the case where batch processing is carried out using a reaction vessel, and the case where consecutive processing is carried out using one shaft or the kneading machine like a biaxial extruder are mentioned. The obtained amount polymer component of giant molecules (D) is blended with a low-molecular-weight polymer component (A) by various well-known approaches, and can be used as the binding resin concerning this invention.

[0087] **2** It can manufacture like the aforementioned manufacture approach <1> except making this isocyanate compound react to low-molecular-weight polyester (B) and the mixture of the wax (C) which has specific structure under the low-molecular-weight polymer (component A) existence.

[0088] As for the binding resinous principle in the toner concerning this invention, in the molecular weight distribution of GPC measured by THF extractives, what consists of a with a molecular weight of 50,000 or less which has the Maine peak to the field of molecular weight 2,000-30,000 low molecular weight constituent, and an amount component of macromolecules exceeding the molecular weight 50,000 which has a subpeak or a shoulder to a with a molecular weight of 100,000 or more field is desirable.

[0089] When the peak molecular weight of the amount component of macromolecules of this binding resin is less than 100,000, it becomes inadequate the dispersibility of the wax component concerning about [not becoming satisfactory] and this invention and holding [of a distributed condition] the elevated-temperature-proof offset nature of a toner, and it becomes easy to produce image defects, such as a fall of image concentration. Moreover, since plasticization by this wax component will become rapid when the peak molecular weight of the low molecular weight constituent of this binding resin is less than 2,000, the serious problem for elevated-temperature-proof offset nature or shelf life is produced. Moreover, since it becomes easy to produce phase separation locally, the frictional electrification of a toner will also become uneven and a development property will also get worse. The distributed condition of this wax component improves to some extent, and although a development property improves, fixable becomes on the other hand, less enough [a property], if peak molecular weight exceeds 30,000. Moreover, in manufacturing a toner by the grinding method etc., it causes the fall of productivity.

[0090] That is, balance of many properties searched for as a toner by specifying the molecular weight distribution of GPC of this binding resinous principle as mentioned above can be made easy to maintain.

[0091] Moreover, matching with the wax component which starts this invention because the binding resinous principle in the toner constituent concerning this invention makes surface ratio of the amount component of macromolecules which the surface ratio of the low molecular weight constituent which shows 1,000 or less molecular weight is 15% or less in the molecular weight distribution of GPC substantially measured by THF extractives excluding THF insoluble matter, and shows 1 million or more molecular weight 0.5 - 25% will become very good. That is, if the surface ratio of the low molecular weight constituent which shows 1,000 or less molecular weight exceeds 15%, plasticization will be rapidly accelerated by this wax component, and the problem like **** will become more remarkable. Furthermore, the toner welding to a photo conductor drum front face etc. produces trouble also in matching with image formation equipment. On the other hand, when the amount component of macromolecules which shows 1 million or more

molecular weight is less than 0.5%, maintenance of the good distributed condition of this wax component becomes difficult, or a toner becomes easy to deteriorate according to the external force received from image formation equipment. For this reason, aggravation of the development property of a toner, or shelf life and also endurance is caused. The image concentration fall under image fogging under a low-humidity/temperature environment or a high-humidity/temperature environment will become remarkable especially. Conversely, if THF insoluble matter and the with a molecular weight of 1 million or more amount component of macromolecules exist exceeding 25%, homogeneity distribution of about [checking low-temperature fixable one and the productivity of a toner] and a toner component will become difficult, and the uniform frictional electrification of a toner will not be acquired, but a development property will get worse. Moreover, in order to improve a distributed condition, even if thermofusion kneading etc. raises the mixed force externally at the time of toner manufacture, the giant-molecule chain scission by mechanical shearing force is produced, and it will become difficult to balance low-temperature fixable one and elevated-temperature-proof offset nature. Especially these inclinations atomize the particle diameter of a toner, or will become remarkable in the magnetic toner which makes indispensable homogeneity distribution of the magnetic particle of high specific gravity.

[0092] Furthermore, the binding resinous principle in the toner constituent concerning this invention In the molecular weight distribution of GPC of THF extractives, the amount component of macromolecules equivalent to a with a molecular weight of 100,000 or more field By using what formed the amount polymer component of macromolecules (D) produced with the bolt of cloth of said low-molecular-weight polyester (B), mixture of a low-molecular-weight wax (C), and isocyanate compound as molecule cutting by kneading at the time of toner manufacture without it loses the balance, attaining highly low-temperature fixable one and elevated-temperature-proof offset nature -- the development property and endurance of a toner -- shelf life etc. can be boiled further markedly and it can improve.

[0093] this invention person etc. considers this reason as follows.

[0094] That is, the elasticity of the toner of a half-melting condition can be maintained, without raising the melt viscosity of the toner at the time of heating fixing compared with the conventional cross-linking polymer by making said amount component of macromolecules which has meltable loose bridge formation or branching structure in THF contain in a toner constituent. Moreover, even when matching with the wax component concerning this invention is good and is plasticized, the elasticity like the above-mentioned is not lost, thereby, low-temperature fixable one and elevated-temperature-proof offset nature were markedly alike, and improved. Moreover, since a viscosity difference with the low melt viscosity part plasticized by said volatile component which carried out phase separation locally by passing through thermofusion kneading at the time of toner manufacture, and the wax component can be canceled and the uniform mixed force can be enjoyed now to a toner constituent by adding the amount component of macromolecules which has the above structures, a distributed condition improves in multiplication, and the development property of a toner improves. Furthermore, since the mechanical strength of a toner can also be increased, it becomes possible to control degradation also to the external force received from image formation equipment, and matching with this image formation equipment also becomes easy.

[0095] In this invention, the molecular weight distribution of a binding resinous principle are measured by GPC the following condition.

[0096] <Measuring condition of GPC of resin> Equipment : GPC-150C (Waters make)
Column: 7 ream temperature of KF 801-7 (product made from Shodex) : 40-degree-C solvent :
The THF rate of flow : 1.0 ml/min

Sample : it is 0.1ml impregnation [0097] about the sample of 0.05 - 0.6 % of the weight of concentration. Moreover, a sample is the following, and is made and produced.

[0098] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is mixed well (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more at this time. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size of 0.45-

0.5 micrometers, for example, my SHORI disk H-25-5 TOSOH CORP. make, made in EKIKURO disk 25CR germane Science Japan, etc. can be used) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may serve as the above-mentioned concentration.

[0099] It measures the above condition and the molecular-weight calibration curve created by the mono dispersion polystyrene standard sample in molecular-weight calculation of a sample is used.

[0100] As for the toner constituent concerning this invention, it is desirable that THF insoluble matter is not included substantially. Specifically, it is 3 or less % of the weight preferably 5 or less % of the weight on resin constituent criteria.

[0101] It can use as a parameter which the THF insoluble matter in this invention shows the weight rate of the polymer component (substantially crosslinked polymer) which became insolubility to the THF solvent in the resin constituent in a toner, and shows extent of bridge formation of the resin constituent containing a bridge formation component. It is defined as THF insoluble matter with the value measured as follows.

[0102] That is, weighing capacity of the toner samples 0.5-1.0g is carried out (W1g), after evaporating the meltable component which put into the extraction thimble (for example, Toyo Roshi No.86R), was missing from the Soxhlet extractor, extracted for 6 hours, using 100-200ml of THF(s) as a solvent, and was extracted with the solvent, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for several hours, and weighing capacity of the amount of THF meltable resinous principles is carried out (W2g). Weight of the magnetic substance in a toner or components other than the resinous principle like a pigment is set to (W3g). THF insoluble matter is called for from the following type.

[0103]

[Equation 1]

$$\text{THF不溶分 (\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

[0104] If THF insoluble matter is contained exceeding 5 % of the weight, low-temperature fixing-ization cannot be attained to altitude.

[0105] An electric charge control agent can be used for the toner for electrostatic-charge image development of this invention if needed in order to stabilize the electrification nature further. It is desirable per [0.1] binding resin 100 weight section - 10 weight sections, and that an electric charge control agent carries out 0.1-5 weight section use preferably.

[0106] The following are mentioned as an electric charge control agent known for the technical field concerned today.

[0107] For example, an organometallic complex and a chelate compound are effective. A monoazo metal complex, aromatic series hydroxycarboxylic acid, a metal complex, and the metal complex of an aromatic series dicarboxylic acid system are mentioned. To others, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, aromatic series monochrome, polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester, and the phenol derivatives of a bisphenol are mentioned.

[0108] When using the toner of this invention as a magnetic toner, as a magnetic material contained in a magnetic toner Iron oxides, such as magnetite, maghemite, and a ferrite, and the iron oxide containing other metallic oxides; A metal like Fe, Co, and nickel, Or the alloys of these metals and a metal like aluminum, Co, Cu, Pb, Mg, nickel, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, calcium, Mn, Se, Ti, W, and V, such mixture, etc. are mentioned.

[0109] As a magnetic material, the former, a tri-iron tetraoxide (Fe₃O₄), an iron sesquioxide (gamma-Fe₂O₃), Iron-oxide zinc (ZnFe₂O₄), an iron-oxide yttrium (Y₃Fe₅O₁₂), Iron-oxide cadmium (CdFe₂O₄), an iron-oxide gadolinium (Gd₃Fe₅O₁₂), Iron-oxide copper (CuFe₂O₄), iron-oxide lead (PbFe₂O₄), Ferrous-oxide nickel (NiFe₂O₄), ferrous-oxide neodymium (NdFe₂O₃), Although ferrous-oxide barium (BaFe₂O₄), ferrous-oxide magnesium (MgFe₂O₄), ferrous-oxide manganese (MnFe₂O₄), a ferrous-oxide lanthanum (LaFeO₃), iron powder (Fe), cobalt powder (Co), nickel powder (nickel), etc. are known According to this invention, it is independent or selection use of the magnetic material mentioned above is carried out in two or

more sorts of combination. The especially suitable magnetic material for the purpose of this invention is the impalpable powder of a tri-iron tetraoxide or gamma-32 iron oxide.

[0110] The magnetic properties of mean particle diameter in 10K oersted impression are [these ferromagnetics / the thing of 20 to 150 oersted coercive force, saturation magnetization 50 - 200 emu/g (preferably 50 - 100 emu/g), and residual magnetization 2 - 20 emu/g] desirable at about 0.1-2 micrometers.

[0111] It is good the magnetic substance 10 - the 200 weight sections, and to carry out 20-150 weight section use preferably to the binding resin 100 weight section.

[0112] moreover, one component and two components -- not asking -- as a coloring agent -- carbon black and a titanium white -- the -- others -- all pigments and/or colors can be used. for example, in using the toner of this invention as a magnetic color toner As a color C. The I. direct red 1, the C.I. direct red 4, the C.I. acid red 1, the C.I. BASIC red 1, the C.I. mordant red 30, the C.I. direct blue 1, the C.I. direct blue 2, C.I. acid blue 9, C. There are the I. acid blue 15, the C.I. BASIC blue 3, the C.I. BASIC blue 5, the C.I. mordant blue 7, C.I. direct Green 6, C.I. BASIC Green 4, and C.I. BASIC Green 6 grade. As a pigment, the chrome yellow, cadmium yellow, mineral fast yellow, Navel orange yellow, Naphthol Yellow S, Hansa yellow G, the permanent yellow NCG, The Tartrazine lake, the shakkou chrome yellow, a molybdenum orange, permanent Orange GTR, Pyrazolone Orange, benzidine orange G, cadmium red, and Permanent Red 4R, A Watchung Red calcium salt, an eosine lake, brilliant carmine 3B, Manganese purple, the fast violet B, Violet Lake, Berlin blue, cobalt blue, an alkali blue lake, a Victoria blue lake, There are a copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, indanthrene blue BC, chrome green, chrome oxide, pigment Green B, the Malachite Green lake, final yellow Green G, etc.

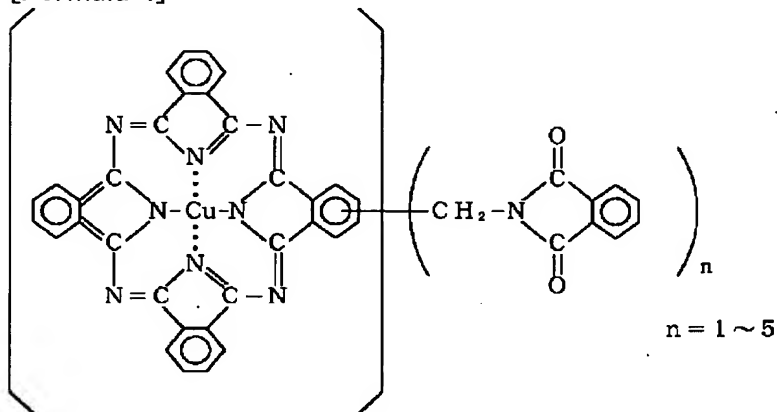
[0113] Moreover, the following is mentioned when using the toner of this invention as a toner for 2 component full color. As a color pigment for Magentas C. I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, and 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, the C.I. pigment violet 19, the C.I. bat red 1, 2, 10, 13, 15, 23, and 29, The 35th grade is mentioned.

[0114] Although this pigment may be used independently, used together with the color and the pigment and made it more more desirable from the point of the image quality of a full color image for the visibility to improve. As this color for Magentas C. I. solven treads 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, and 84, 100, 109, 121, the C.I. De Dis Perth red 9, C.I. solvent violet 8, 13, 14, 21, and 27, C. The oil color of I. De Dis Perth violet 1 grade, C. I. BASIC red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, and 40, C.I. BASIC violet 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, and 27, The basic dye of the 28th grade is mentioned.

[0115] It is the copper-phthalocyanine pigment which permuted 1-5 phthalimidomethyl radicals by the phthalocyanine frame which has the structure shown by the C.I. pigment blues 2, 3, 15, 16, and 17, the C.I. bat blue 6, the C.I. acid blue 45, or ** 3 formula as a color pigment for cyanogen as other color pigments.

[0116]

[Formula 4]



[0117] As a color pigment for yellow, the C.I. pigment yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, and 83, the C.I. bat yellow 1 and 3, and 20 grades are mentioned.

[0118] in addition, the amount of the coloring agent used — the binding resin 100 weight section — receiving — 0.1 — 60 weight section — it is 0.5 — 50 weight section preferably.

[0119] Anythings are usable, if a fluidity compares addition order by adding to a coloring agent content resin particle as a negative electrification nature plasticizer used for this invention and it may increase. For example, there is a processing silica which performed surface treatment by the silane coupling agent, the titanium coupling agent, silicone oil, etc. about impalpable powder silicas, such as fluorine system resin powder, such as vinylidene fluoride impalpable powder and polytetrafluoroethylene impalpable powder, a wet process silica, and a dry type process silica, and these silicas.

[0120] As a desirable plasticizer, it is the pulverized coal generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound, is called the so-called dry-process silica or fumed silica, and is conventionally manufactured by the well-known technique. For example, the reaction formula which uses the pyrolysis oxidation reaction in the acid hydrogen flame of tetrachlorosilane gas, and serves as a foundation is as follows.

[0121]

$\text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ [0122] Moreover, in this production process, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminum chloride or a titanium chloride, with a silicon halogenated compound, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of a silica and other metallic oxides, and they are also included. The particle size is good for that it is within the limits of 0.001–2 micrometers to use the silica pulverized coal within the limits of 0.002–0.2 micrometers preferably desirable especially as an average primary particle size.

[0123] There are some which are marketed, for example by the following trade names as silica pulverized coal of marketing generated by vapor phase oxidation of the silicon halogenated compound used for this invention.

[0124]

AEROSIL (Japanese Aerosil) 130 200 300 380 TT600 MOX170 MOX80 COK84 calcium-O-SiL (CABOT Co. company) M-5 MS-7 MS-75 HS-5 EH-5 Wacker HDK N 20 V15 (WACKER-CHEMIE GMBH) N20E T30 T40 D-C Fine Silica (Dow Corning Co. company) Fransol (Fransil)

[0125] Furthermore, it is more desirable to use the processing silica pulverized coal which carried out hydrophobing processing for the silica pulverized coal generated by the vapor phase oxidation of this silicon halogenated compound. In this processing silica pulverized coal, especially the thing that processed silica pulverized coal as whenever [hydrophobing / which was measured by the methanol titration trial] showed the value of the range of 30–80 is desirable.

[0126] It is given by processing chemically with silica pulverized coal, the organic silicon compound reacted or physisorbed as the hydrophobing approach. As a desirable approach, the silica pulverized coal generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound is processed with an organic silicon compound.

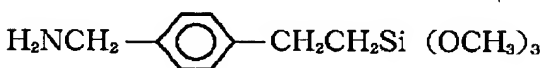
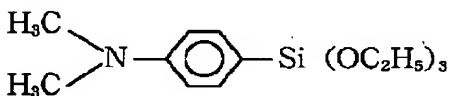
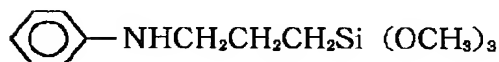
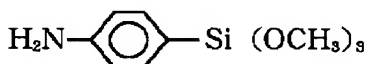
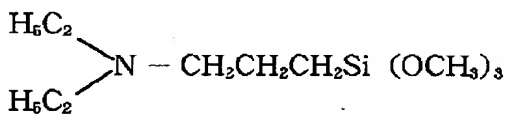
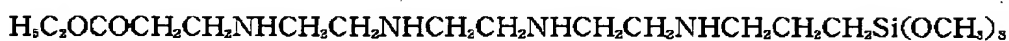
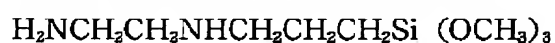
[0127] The example of such an organic silicon compound Hexamethyldisilazane, a trimethyl silane, A trimethyl KURORU silane, a trimethyl ethoxy silane, a dimethyl dichloro silane, Methyltrichlorosilan, an allyl compound dimethyl KURORU silane, an allyl compound phenyl dichloro silane, A benzyl dimethyl KURORU silane, bromine methyl dimethyl KURORUSHIRAN, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, rho-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, the Tori ORGANO silyl mercaptan, A trimethylsilyl mercaptan, Tori ORGANO silylacrylate, Vinyl dimethyl acetoxysilane, a dimethylethoxy silane, dimethyl dimethoxysilane, Diphenyl diethoxysilane, hexa methyl disiloxane, 1, 3-divinyl tetramethyl disiloxane, The dimethylpolysiloxane containing the hydroxyl group combined with Si addressed to one piece, respectively etc. is in the unit which has 12 siloxane units from per [2] 1 and 3-diphenyl tetramethyl disiloxane and molecule, and is located in an end. These are used with one sort or two sorts or more of mixture.

[0128] The coupling agent which has the amino group which lists the dry-process silica

mentioned above to a degree as a plasticizer used for this invention, or the thing processed by silicone oil may be used if needed, in order to attain the purpose of this invention.

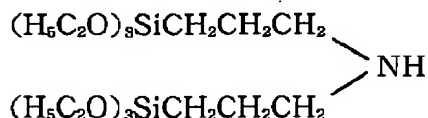
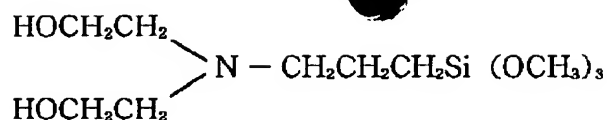
[0129]

[Formula 5]



[0130]

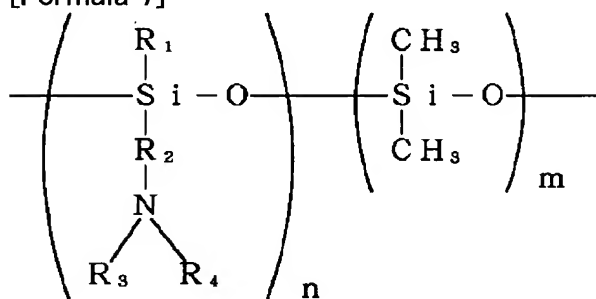
[Formula 6]



[0131] Generally as silicone oil, the amino denaturation silicone oil possessing the substructure which has an amino group etc. is used for the side chain of a degree type.

[0132]

[Formula 7]



[0133] (R1 expresses hydrogen, an alkyl group, an aryl group, or an alkoxy group here, R2 expresses an alkylene group and a phenylene group, and R3 and R4 express hydrogen, an alkyl group, or an aryl group.) However, the above-mentioned alkyl group, the aryl group, the alkylene group, and the phenylene group may have substituents, such as a halogen, in the range which may contain the amine and does not spoil electrification nature. m and n show a positive integer.

[0134] There are the following as silicone oil which has such an amino group.

[0135]

Viscosity in 25 degrees C Amine equivalent trade name (cPs)

SF8417 (Torre silicone company make) 1200 3500KF(s)393 (the Shin-etsu chemistry company make) 60 360KF(s)857 (the Shin-etsu chemistry company make) 70 830KF(s)860 (the Shin-etsu chemistry company make) 250 7600KF(s)861 (the Shin-etsu chemistry company make) 3500 2000KF(s)862 (the Shin-etsu chemistry company make) 750 1900KF864 (the Shin-etsu chemistry company make) 1700 3800KF(s)865 (the Shin-etsu chemistry company make) 90 4400KF(s)369 (the Shin-etsu chemistry company make) 20 320KF(s)383 (the Shin-etsu chemistry company make) 20 320X-22-3680 (the Shin-etsu chemistry company make) 90 8800X-22-380D (the Shin-etsu chemistry company make) 2300 3800X-22-3801C (the Shin-etsu chemistry company make) 3500 3800X-22-3810B (the Shin-etsu chemistry company make) 1300 1700 [0136] In addition, the amine equivalent is the equivalent (g/eqv) per amine, and is the value which divided molecular weight by the number of amines per molecule.

[0137] The specific surface area by the nitrogen adsorption which measured the plasticizer used for this invention with the BET adsorption method gives a desirable result with the good thing more than 50m²/g more than 30m²/g. It is good a plasticizer 0.01 - 8 weight sections, and to carry out 0.1-4 weight section use preferably to the toner 100 weight section.

[0138] the toner for electrostatic-charge image development of this invention -- producing -- binding resin, a coloring agent and/or the magnetic substance, an electric charge control agent, or other additives -- the mixer like a Henschel mixer and a ball mill -- enough -- mixing -- the heat kneading machine like a kneader and an extruder -- using -- melting and kneading -- and can mill, resin is made to be able to dissolve mutually, a solidification object can be ground for a melting kneading object after cooling solidification, a grinding object can be classified, and the toner of this invention can be obtained.

[0139] Furthermore, a toner can be enough mixed with a plasticizer with the mixer like a Henschel mixer, and the developer for electrostatic-charge image development of this invention which has an additive on a toner particle front face can be obtained.

[0140] The melting point of the wax used for the toner of this invention and the measuring method of molecular weight are as being shown below.

[0141] (1) Use the melting point measurement differential-thermal-analysis measuring device (DSC measuring device) of a wax, and DSC-7 (PerkinElmer, Inc. make), and it is ASTM. It measures according to D 3418-82.

[0142] A test portion carries out weighing capacity of the 2-10mg 5mg to a precision preferably.

[0143] This is put in into an aluminum pan and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by the programming rate of 10 degrees C / min between 30-200 degrees C of measurement temperature requirements, using an empty aluminum pan as a reference.

[0144] In this temperature up process, the endoergic peak of the Maine peak in the range of 40-100-degree C temperature is acquired.

[0145] It considers as the melting point of a wax with the temperature of this endoergic peak. In being hard to determine the melting point of a wax -- a subpeak or a shoulder is observed -- as the temperature near the Maine peak, by making the toner containing this wax into a test portion, endoergic peak temperature is measured by the same approach as a wax, and it considers as the melting point of a wax with the temperature of the Maine peak.

[0146] (2) Use binding resin and the measurement differential-thermal-analysis measuring device (DSC measuring device) of the glass transition temperature (Tg) of a toner, and DSC-7 (PerkinElmer, Inc. make), and it is ASTM. It measures according to D 3418-82.

[0147] A test portion carries out weighing capacity of the 5-20mg 10mg to a precision preferably.

[0148] This is put in into an aluminum pan and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by the programming rate of 10 degrees C / min between 30-200 degrees C of measurement temperature requirements, using an empty aluminum pan as a reference.

[0149] In this temperature up process, the endoergic peak of the Maine peak in the range of 40-100-degree C temperature is acquired.

[0150] Let the intersection of the line of the midpoint of the base line after coming out before the endoergic peak at this time comes out, and a differential heat curve be the glass transition temperature Tg in this invention.

[0151] (3) Measurement (GPC Measuring condition) equipment of the molecular weight distribution of a wax : GPC-150C (Waters)

Column: 2 ream (TOSOH CORP. make) GMH-HT30cm

temperature: -- 135-degree-C solvent: -- o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

rate-of-flow: -- 1.0 ml/min sample: -- 0.15% of sample -- 0.4ml impregnation [0152] It measures the above condition and the molecular-weight calibration curve created by the mono dispersion polystyrene standard sample in molecular-weight calculation of a sample is used. Furthermore, it is computed by carrying out polyethylene conversion by the conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0153] (4) The molecular weight of the chromatogram by the measurement GPC of the molecular weight distribution of binding resin (gel permeation chromatography) is measured the following condition.

[0154] That is, a column is stabilized in a 40-degree C heat chamber, and THF (tetrahydrofuran) is passed by the rate of flow 1ml/m as a solvent in the column in this temperature. When a sample is resin, what carried out the transparence (130 degrees C, 15 minutes) of the resin by

the roll mill is used. Moreover, when a sample is a developer, a developer is filtered with 0.2-micrometer filter after the dissolution to THF, and the filtrate is used as a sample. 50-200microl impregnation of the THF sample solution of the resin adjusted to 0.05 - 0.6% of the weight as sample concentration is carried out, and it is measured. In the molecular weight measurement of a sample, the molecular weight distribution which a sample has was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and the number of counts which were produced by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. As a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, it is Pressure, for example, Chemical The product made from Co. or the molecular weight by the Oriental soda industrial company -- 6x10², 2.1x10³, 4x10³, 1.75x10⁴, 5.1x10⁴, 1.1x10⁵, 3.9x10⁵, 8.6x10⁵, 2x10⁶, and 4.48x10⁶ A thing is used. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector.

[0155] In addition, as a column, it is 103 to 2x10⁶. It is good for example, mu-styragel made from Waters to set two or more sets of commercial polystyrene gel columns, in order to measure a molecular-weight field accurately. 500,103, 104, and 105 Combination and shodex by Showa Denko K.K. The combination of KA-801, and 802, 803 and 804,805,806,807 is desirable.

[0156] Next, the image formation approach by which the toner of this invention is applied is explained below, referring to an accompanying drawing.

[0157] In the process defined system shown in drawing 5 to a development counter 54-1, 54-2, 54-3, and 54-4 The developer which has a cyanogen toner, respectively, the developer which has a Magenta toner, The developer which has the developer and black toner which have a yellow toner is introduced, the electrostatic-charge image formed in the electrostatic latent-image support (for example, photo conductor drum) 51 by the magnetic brush development method or the nonmagnetic 1 component method is developed, and each color toner image is formed on the photo conductor drum 51.

[0158] Negatives can be developed using a development means as mixed the toner of this invention with a magnetic carrier, for example, shown in drawing 6 . It is desirable to develop negatives in the condition that the magnetic brush touches the photo conductor drum 63, specifically impressing an alternating electric field. As for the distance (distance between S-D) B of the developer support (development sleeve) 61 and the photo conductor drum 63, it is good in improvement in carrier antisticking and dot repeatability that it is 100-1000 micrometers. If narrower than 100 micrometers, supply of a developer will tend to become inadequate, and if image concentration becomes low and exceeds 1000 micrometers, the force in which it is inferior to dot repeatability, or the line of magnetic force from a magnet S1 restrains a carrier by the consistency of a breadth MAG brush becoming low will become weaker, and it will become easy to produce carrier adhesion.

[0159] As for the electrical potential difference (Vpp) between the peaks of an alternating electric field, 500-5000V are desirable, 500-10000Hz, preferably, it is 500-3000Hz, and a frequency (f) can be suitably chosen as a process and it can use it for it, respectively. In this case, the wave which changed the triangular wave, the square wave, the sine wave, or the Duty ratio as a wave can be chosen variously, and it can use. If applied voltage is lower than 500V, sufficient image concentration is hard to be obtained, and the fogging toners of the non-image section may be unable to be collected good. When exceeding 50000V, through a magnetic brush, an electrostatic image may be disturbed and an image quality fall may be caused.

[0160] Since a fogging picking electrical potential difference (Vback) can be made low and primary electrification of a photo conductor can be lowered by using the binary system developer which has the toner charged good, the reinforcement of the photo conductor life can be carried out. Although Vback is based also on a development system, less than [100V] is more preferably good below 150V.

[0161] As contrast potential, 200V-500V are preferably used so that image concentration may come out enough.

[0162] Although it is related also to process speed if a frequency is lower than 500Hz, since the charge impregnation to a carrier takes place, image quality may be reduced by disturbing carrier adhesion or a latent image. If it exceeds 10000Hz, a toner cannot be followed in footsteps to

electric field, but it will be easy to cause an image quality fall.

[0163] In order to perform development which takes out sufficient image concentration, and is excellent in dot repeatability, and does not have carrier adhesion, it is setting preferably contact width of face (development nip C) with the photo conductor drum 63 of the magnetic brush on the development sleeve 61 to 3-8mm. If it is difficult to satisfy sufficient image concentration and dot repeatability good if the development nip C is narrower than 3mm and it is larger than 8mm, packing of a developer breaks out, actuation of a machine will be stopped and, even in **, ***** will fully become difficult about carrier adhesion. As the adjustment approach of development nip, the distance A of the developer specification-part material 68 and the development sleeve 61 is adjusted, or nip width of face is suitably adjusted by adjusting the distance B of the development sleeve 61 and the photo conductor drum 63.

[0164] in the output of a full color image which think especially a halftone as important, the object for Magentas, the object for cyanogen, and three or more development counters for yellow be use, and it become possible to develop a negatives faithfully to a dot latent image by combine with the development system in which especially the digital latent image be formed, using the developer and the development approach of this invention, in order for there to be no effect of a magnetic brush and not to disturb a latent image. The rate of a high imprint can be attained by using this invention toner also in an imprint process, therefore the halftone section and the solid section can attain high definition.

[0165] combining with early high definition-ization furthermore and using the toner of this invention -- many -- the effectiveness of this invention which does not have an image quality fall in the copy of several sheets can fully demonstrate.

[0166] The toner of this invention can be used suitable also for 1 component development. Although an example of equipment which develops the electrostatic image formed on electrostatic latent-image support is shown, it is not necessarily limited to this.

[0167] In drawing 7, 75 is electrostatic latent-image support (photo conductor drum), and latent-image formation is accomplished with an electrophotography process means or an electrostatic recording means. 74 is toner support (development sleeve) and consists of a nonmagnetic sleeve which consists of aluminum or stainless steel.

[0168] The **** semicircle side of the development sleeve 74 always touches toner **** in a toner bottle 71, the toner near [the] the development sleeve side is the magnetism of the magnetic generating means in a sleeve in a development sleeve side, and/or adhesion maintenance of it is carried out by electrostatic force.

[0169] In this invention, the surface roughness Ra of toner support (micrometer) is set up so that it may become 1.5 or less. It is 1.0 or less preferably. Furthermore, it is 0.5 or less preferably.

[0170] Since the count of contact of this toner support and a toner increases while controlling the conveyance capacity of a toner particle for toner support to have this surface roughness Ra by carrying out to 1.5 or less and carrying out lamination of the toner layer on this toner support, and the electrification nature of this toner is also improved, image quality improves in multiplication.

[0171] If the surface roughness Ra of this toner support exceeds 1.5, since the electrification nature of about [that the lamination of the toner layer on this toner support becomes difficult] and a toner will not be improved, improvement in image quality cannot be desired.

[0172] In this invention, the surface roughness Ra of toner support is equivalent to the center line average of roughness height measured using a surface roughness measuring instrument (surfboard coder SE-30H, Kosaka Laboratory [Ltd.], Ltd. make) based on JIS surface roughness "JISB 0601." A 2.5mm part is sampled as measurement die-length a in the direction of that center line from a granularity curve, and, specifically, what expressed with micro meter (micrometer) the value calculated by the degree type in the center line of this sampling part when the direction of the X-axis and longitudinal magnification is expressed with a Y-axis and a granularity curve is expressed with $y=f(x)$ is said.

[0173]

[Equation 2]

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

[0174] As toner support used for this invention, cylindrical [which consists, for example of stainless steel, aluminum, etc.], or a belt-like member is used preferably. Moreover, coats, such as a metal and resin, may be carried out for a front face if needed, and the coat of the resin which distributed particles, such as resin metallurgy groups, carbon black, and an electrification control agent, may be carried out.

[0175] By this invention, by setting up the surface migration rate of toner support so that it may become 1.05 to 3.0 times to the surface migration rate of electrostatic latent-image support, the toner layer on this toner support becomes what has much more good faithful reappearance of an electrostatic latent image in order to receive a moderate stirring effect.

[0176] The surface migration rate of this toner support becomes inadequate [the stirring effect which this toner layer receives to the surface migration rate of electrostatic latent-image support as they are less than 1.05 times], and good image formation cannot be desired. Moreover, when developing the image which needs many amounts of toners covering large area, such as a solid black image, the toner amount of supply to an electrostatic latent image runs short, and image concentration becomes thin. Conversely, when exceeding 3.0, toner fixing to degradation of a toner and toner support by mechanical stress is generated and promoted besides the various problems caused by superfluous electrification of the toner like the above, and it is not desirable.

[0177] Toner T is stored in the hopper 71 and supplied by the feed zone material 72 to up to a development sleeve. As feed zone material, the feed roller which consists of foam, such as a porosity elastic body, for example, flexible polyurethane foam etc., is used preferably. Order or hard flow is made to rotate this feed roller to a development sleeve with the relative velocity which is not 0, with toner supply of a up to [a development sleeve], the toner after the development on a sleeve (toner non-developed negatives) skins, and picking is also performed. Under the present circumstances, when supply and the balance to strip off of a toner are taken into consideration, the contact width of face to the development sleeve of a feed roller has 2.0-10.0 desirable mm, and its 4.0-6.0 mm is more desirable. Although it is obliged to the excessive stress to a toner on the other hand and becomes easy to produce the welding and fixing of a toner to increase of the condensation by degradation of a toner or a development sleeve, a feed roller, etc., since it excels in a fluidity and a mold-release characteristic and has durable stability, the toner used for the method of developing this invention is preferably used also in the developing-negatives method for having this feed zone material. Moreover, the brush member which consists of resin fiber, such as nylon and rayon, may be used as feed zone material. In addition, although these feed zone material is very effective in the 1 component development approach which uses the nonmagnetic monocomponent toner which cannot use magnetic restraint, you may use it for the 1 component development approach which uses magnetic monocomponent toner.

[0178] The toner supplied on the development sleeve is applied to a thin layer and homogeneity by specification-part material. Toner lamination specification-part material is doctor blades which set a development sleeve and a fixed gap and are arranged, such as a metal blade and a magnetic blade. Or the rigid-body roller and sleeve which used a metal, resin, a ceramic, etc. instead of may be used, and a magnetic generating means may be put into those interior. [a doctor blade]

[0179] Moreover, the elastic body like the elastic blade for carrying out pressure-welding spreading of the toner as specification-part material of toner lamination or an elastic roller may be used. For example, fixed maintenance of the base which is the upper edge part side is carried out at the developer container 71 side, and the elastic blade 73 resists the elasticity of a blade, bends a lower edge part side to the forward direction or hard flow of the development sleeve 74, changes it into a condition, and makes a blade inside side (the case of hard flow external surface side) contact sleeve 74 front face with moderate elastic press in drawing 7 . According to such equipment, also to environmental fluctuation, it is stable and a precise toner layer is obtained.

Although the reason is not necessarily clear, since it is compulsorily rubbed against a development sleeve front face with this elastic body, it is guessed because electrification is performed in the condition same related always as change of the behavior by the environmental variation of a toner.

[0180] Although electrification tends to become superfluous on the other hand and it is easy to weld a toner on a development sleeve or an elastic blade, since it excelled in the mold-release characteristic and frictional electrification nature is stable, the toner used for this invention is used preferably.

[0181] It is desirable to choose as this elastic body the quality of the material of the frictional electrification sequence which was suitable for the desired polarity to electrify a toner, and silicone rubber, polyurethane rubber, the synthetic-resin elastic body; stainless steel like the rubber elasticity object; polyethylene terephthalate like NBR, steel, and the metal elastic body like phosphor bronze can be used. Moreover, you may be those complex.

[0182] Moreover, when endurance is required of an elastic body and toner support, what stuck or carried out coating spreading so that a metal elastic body might be hit in resin or rubber at the sleeve contact section is desirable.

[0183] Furthermore, the organic substance and an inorganic substance may be added in an elastic body, melting mixing may be carried out, and you may make it distribute. For example, the electrification nature of a toner is controllable by adding a metallic oxide, a metal powder, the ceramics, a carbon allotrope, a whisker, an inorganic fiber, a color, a pigment, a surfactant, etc. Especially, in the case of molding objects, such as rubber and resin, also making metallic-oxide impalpable powder, such as a silica, an alumina, a titania, tin oxide, an oxidization zirconia, and a zinc oxide, carbon black, the electric charge control agent generally used for a toner contain has a desirable elastic body.

[0184] Also furthermore, by impressing direct-current electric field and/or alternating current electric field to the development blade which is specification-part material, the feed roller which is feed zone material, and a brush member It unfolds, since [to a toner] it is an operation, it sets at least to the specification part on a development sleeve, and improve more, set at least to a feed zone, a toner supply/Skins, and homogeneity thin layer spreading nature and homogeneity electrification nature are made more smoothly than **, and can obtain achievement and the good image of sufficient image concentration.

[0185] 0.1 or more kg/m of 0.5 - 12 kg/m of the contact pressure force of this elastic body and toner support is still more preferably effective 0.3 to 25 kg/m preferably as a linear pressure of the direction of a bus-bar of toner support. This is enabled to unfold condensation of a toner effectively and it becomes possible to start the amount of electrifications of a toner in an instant. When the contact pressure force is smaller than 0.1 kg/m, homogeneity spreading of a toner becomes difficult, and the amount distribution of electrifications of a toner becomes broadcloth, and causes fogging and scattering. Moreover, if the contact pressure force exceeds 25 kg/m, it is not desirable that a big pressure is applied to a toner, a toner deteriorates or the aggregate of a toner occurs etc. Moreover, it is not desirable in order to require torque big in order to make toner support drive.

[0186] The gap alpha of electrostatic latent-image support and toner support is set as 50-500 micrometers, and, as for the gap of a doctor blade and toner support, being set as 50-400 micrometers is desirable.

[0187] Although it is most desirable that it is thinner than the gap alpha of electrostatic latent-image support and toner support as for the thickness of the toner layer on toner support, a part may regulate the thickness of a toner layer to extent which touches electrostatic latent-image support among the ears of the toner of a large number which constitute a toner layer by the case.

[0188] On the other hand, to toner support, by impressing an alternating electric field between electrostatic latent-image support by bias power supply 76, migration of the toner from toner support to electrostatic latent-image support can be made easy, and a still better image can be obtained. It is preferably good 200-3000V, and to use Vpp of an alternating electric field by 300-2000V still more preferably more than 100V. Moreover, a wave in case [this] 500-5000Hz f

[1000-3000Hz] is preferably used by 1500-3000Hz still more preferably can apply waves, such as a square wave, a sine wave, a sawtooth wave, and a triangular wave. Moreover, the unsymmetrical AC bias from which forward, a reverse electrical potential difference, and time amount differ can also be used. Moreover, it is also desirable to superimpose direct-current bias.

[0189] In drawing 5, the electrostatic latent-image support 51 is a photoconductor drum or a sensitization belt with a-Se, Cds, ZnO₂ and OPC, and a photoconduction insulating material layer like a-Si. The electrostatic latent-image support 51 rotates in the direction of an arrow head with the driving gear which is not illustrated.

[0190] As electrostatic latent-image support 51, the photo conductor which has an amorphous silicon sensitization layer or an organic system sensitization layer is used preferably.

[0191] You may be the functional discrete-type sensitization layer which the monolayer mold with which a sensitization layer contains the matter which has the charge generating matter and charge transportability ability in the same layer as an organic sensitization layer is sufficient as, or uses a charge generating layer as a component for a charge transportation layer. A charge generating layer and the laminating mold sensitization layer of the structure by which the laminating is subsequently carried out in the order of a charge transportation layer are one of the desirable examples on a conductive base.

[0192] Polycarbonate resin, polyester resin, and acrylic resin have [especially the binding resin of an organic sensitization layer] imprint nature and good cleaning nature, and poor cleaning, the welding of the toner to a photo conductor, and filming of an external additive cannot happen easily.

[0193] At an electrification process, there are a method which is non-contact in the electrostatic latent-image support 51 which uses a corona-electrical-charging machine, and a method of the contact mold using a roller etc., and anything is used. As shown in drawing 5 for the formation of efficient homogeneity electrification, simple-izing, and low ozone generating, the thing of a contact method is used preferably.

[0194] The electrification roller 52 considers rodding 52b of a core, and conductive elastic layer 52a in which the periphery was formed as a basic configuration. The electrification roller 52 has thrust in the 51st page of electrostatic latent-image support, and a pressure welding is carried out to it, and it carries out follower rotation with rotation of the electrostatic latent-image support 51.

[0195] When alternating voltage is $0.2-1.5\text{kV}$ for $0.5-5\text{kVpp}$ and an alternating current frequency when that to which the contact pressure of a roller is $5-500\text{ g/cm}$, and superimposed alternating voltage on direct current voltage as desirable process conditions when using an electrification roller is used, and $50\text{Hz}-5\text{kHz}$ and direct current voltage use only direct current voltage, direct current voltage is $0.2-5\text{kV}$.

[0196] There are an approach using an electrification blade as other electrification means and an approach using a conductive brush. These contact electrification means are effective in the high voltage becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0197] As the electrification roller as a contact electrification means, and the quality of the material of an electrification blade, conductive rubber is desirable and may prepare a mold-release characteristic coat in the front face. As a mold-release characteristic coat, nylon system resin, PVDF (polyvinylidene fluoride), PVDC (polyvinylidene chloride), etc. are applicable.

[0198] The toner image on electrostatic latent-image support is imprinted by the middle imprint object 55 with which the electrical potential difference (for example, $0.1-5\text{kV}$) is impressed. An electrostatic latent-image support front face is cleaned with a cleaning means 59 to have a cleaning blade 58.

[0199] The middle imprint object 55 is set to pipe-like conductive rodding 55b from elastic body layer 55a of resistance, while forming in the peripheral face. What performed conductive plating to the pipe of plastics is sufficient as rodding 55b.

[0200] Elastic body layer 55a of inside resistance is the layer of the solid or foaming texture which carried out combination distribution of the conductive grant material like carbon black, a zinc oxide, the tin oxide, and silicon carbide, and adjusted the electric resistance value (volume

resistivity) to spring materials, such as silicone rubber, Teflon rubber, chloroprene rubber, polyurethane rubber, and EPDM (3 yuan copolymer of ethylene propylene diene), at resistance in 105 - 1011 ohm-cm.

[0201] The bearing of the middle imprint object 55 is carried out in parallel to the electrostatic latent-image support 51, it is contacted in the inferior-surface-of-tongue section of the electrostatic latent-image support 51, is arranged, and rotates to the counterclockwise rotation of an arrow head with the same peripheral velocity as the electrostatic latent-image support 51.

[0202] The middle imprint of the toner image of the 1st color by which formation support was carried out in the field of the electrostatic latent-image support 51 is carried out one by one to the external surface of the middle imprint object 55 by the electric field formed in the imprint nip region on the impression imprint bias to the middle imprint object 55 by the process in which the imprint nip section which the electrostatic latent-image support 51 and the middle imprint object 55 touch is passed.

[0203] The front face of the middle imprint object 55 is cleaned after the imprint of the toner image to record material by the need with the cleaning means 60 which can be detached and attached freely. When a toner image is on a middle imprint object, the cleaning means 60 is separated from a middle imprint body surface so that a toner image may not be disturbed.

[0204] Carry out a bearing in parallel to the middle imprint object 55, the inferior-surface-of-tongue section of the middle imprint object 55 is made to contact, an imprint means is arranged, and the imprint means 57 is for example, an imprint roller or an imprint belt, and is rotated to the clockwise rotation of an arrow head with the same peripheral velocity as the middle imprint object 55. The imprint means 57 may be arranged so that the direct middle imprint object 55 may be contacted, and it may be arranged so that a belt etc. may contact between the middle imprint object 55 and the imprint means 57.

[0205] In the case of an imprint roller, rodding 57b of a core and conductive elastic layer 57a in which the periphery was formed are considered as a basic configuration.

[0206] It is possible to use a common ingredient as a middle imprint object and an imprint roller. While being able to mitigate the applied voltage to an imprint roller by setting up smaller the volume resistivity value of the elastic layer of an imprint roller and being able to form a good toner image on imprint material rather than the volume resistivity value of the elastic layer of a middle imprint object, coiling round on the middle imprint object of imprint material can be prevented. It is especially desirable that the volume resistivity value of the elastic layer of a middle imprint object is especially 10 or more times from the volume resistivity value of the elastic layer of an imprint roller.

[0207] For example, conductive elastic layer 57b of the imprint roller 57 is built with about [volume-resistivity 106-1010ohmcm] elastic bodies which distributed electric conduction material, such as carbon, such as a polyurethane and ethylene-propylene-diene system ternary polymerization object (EPDM). Bias is impressed to rodding 57a according to the constant voltage power supply. As bias conditions, $0.2-10\text{kV}$ is desirable.

[0208] Since the toner of this invention is excellent in cleaning nature, it cannot produce filming easily on electrostatic latent-image support. Furthermore, even if it performs several multi-sheet durability test, since the toner of this invention has little flaking on the toner particle front face of an external additive, good image quality can be maintained over a long period of time rather than the conventional toner. Especially, the cleaning means like a cleaning blade removes the transfer residual toner on electrostatic latent-image support or a middle imprint object, and it is preferably used for the image formation equipment which has the so-called reuse device in which this collected transfer residual toner is used again.

[0209] Subsequently, it is fixed to the toner image on the record material 56 by the heating pressurization fixing means. Although the hot calender roll method which considers the pressurization roller of the elastic body by which the pressure welding was carried out as a heating pressurization fixing means with the heating roller, this, and thrust which built in heating elements, such as a halogen heater, as a basic configuration, and the method (drawing 2 , 3) which carries out heating fixing at a heater through a film are held, since it excels to fixable and offset-proof nature, the heating pressurization fixing means like the above and good matching

are shown in the toner of this invention.

[0210]

[Example] Hereafter, although a concrete example explains this invention, this invention is not limited to these at all.

[0211] The contents of the wax component used for this invention are summarized in Table 1 with the measurement result of DSC, and the measurement result of GPC.

[0212] namely, the higher alcohol of C50 — 75wt(s)% — the higher fatty acid of the polyethylene wax A and C50 to contain — 67wt(s)% — they are the wax C which uses the higher alcohol of the polyethylene wax B and C22 to contain as a principal component, and the wax E (for toner addition) obtained from the pyrolysis of polypropylene.

[0213]

[Table 1]

ワックス成分の内容、及び、DSC / GPC の測定結果

ワックス成分	DSC データ			GPC データ			内 容
	降 温 時 最大発熱 ピーク温度 (℃)	昇 温 時 対応吸熱 ピーク温度 (℃)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
A	99	96	3	870	440	1.98	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される高級アルコールを 75wt % 含有するポリエチレンワックス
B	106	97	9	910	340	2.68	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{COOH}$ で代表される高級脂肪酸を 67wt % 含有するポリエチレンワックス
C	68	64	4	400	180	2.22	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される高級アルコール系ワックス
D	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス

[0214] [The example 1 of manufacture of a resin constituent]

In the four composition opening flask of a low-molecular-weight polymer (A-1), 46 mol % of isophthalic acid, 5.0 mol % of trimellitic anhydride, and said (**) — 31 mol (PO-BPA) % of propylene oxide adducts which is the bisphenol derivative shown by the formula — The temperature up was carried out to 220 degrees C, having thrown the organic tin compound little as a dehydration catalyst into 15 mol (EO-BPA) %, trimethylol propane 3.0mol%, and the list of these ethylene oxide adducts, and carrying out aeration of the nitrogen into a flask, dehydration condensation polymerization was performed, and the low-molecular-weight polymer (A-1) was obtained.

[0215] When the obtained low-molecular-weight polymer (A-1) was analyzed, for 8,400 and number average molecular weight (Mn), 3,500 and peak molecular weight (PMw) were [weight average molecular weight (Mw) / 58 degrees C and the hydroxyl value of 4,600 and glass transition temperature (Tg)] 5.1 mgKOH/g.

[0216] 43 mol % and 2.0 mol [of trimellitic anhydride] %, PO-BPA of synthetic isophthalic acid of low-molecular-weight polyester (B-1) 30-mol%, EO-BPA Except having considered as 20-mol% and trimethylol propane 5.0mol%, it carried out like composition of said low-molecular-weight polymer (A-1), and low-molecular-weight polyester (B-1) was obtained.

[0217] When the obtained low-molecular-weight polyester (B-1) was analyzed, the hydroxyl values were 30.9 mgKOH/g at Mw=8,700, Mn=4,300, PMw=5,900, and Tg=23 degree C.

[0218] Preliminary mixing of the low-molecular-weight polymer (A-1) 60 weight section ground so that a mesh with a manufacture diameter [of a resin constituent (I)] of 1mm might be passed, the low-molecular-weight polyester (B-1) 40 weight section, and said low-molecular-weight wax A(structure expression represented is higher-alcohol system wax of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$) 5 weight section was carried out with the Henschel mixer.

[0219] next, mean flow-time becomes the 2 shaft kneading machine set up so that the kneading temperature of this resin mixture might become 140 degrees C using a quantum feeder about the resin mixture which carried out preliminary mixing previously for 15 minutes -- as -- the rate of the specified quantity -- continuous -- supplying -- melting and kneading -- it mills. At this time, from the first vent-port prepared in this 2 shaft kneading machine, the volatile matter in resin is removed under vacuum, next, from the second vent-port, the metering pump was used, the TOREJIN isocyanate (TDI) of the specified quantity was supplied continuously, and the reaction was advanced. After cooling and solidification, the obtained resin constituent was ground and was used as the resin constituent (I).

[0220] When this resin constituent for toners (I) was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 3.1 mgKOH/g 11wt(s)% in Mw= 10,000, Mn=2,600, and PMw=4,700. Moreover, when the component analysis of the amount component of macromolecules exceeding molecular weight 50,000 was carried out, it was checked that they are polyester and the reactant of TDI.

[0221] [The example 2 of manufacture of a resin constituent]

37 mol % and 13 mol [of terephthalic acids] %, PO-BPA of synthetic isophthalic acid of a low-molecular-weight polymer (A-2) 47-mol %, a diethylene glycol Except having considered as three-mol%, it carried out like composition of said low-molecular-weight polymer (A-1), and the low-molecular-weight polymer (A-2) was obtained.

[0222] When the obtained low-molecular-weight polymer (A-2) was analyzed, Mw=7,600, Mn=3,400, PMw=4,400 and Tg=57 degree C, and a hydroxyl value were 4.0 mgKOH/g.

[0223] Except having considered as the manufacture above-mentioned low-molecular-weight polymer (A-2) 60 weight section of a resin constituent (II), and the low-molecular-weight polyester (B-1) 40 weight section, it carried out like manufacture of said resin constituent (I), and the resin constituent for toners (II) was obtained.

[0224] When this resin constituent for toners (II) was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 3.4 mgKOH/g 9.3wt(s)% in Mw=9,800, Mn=2,500, and PMw=4,500. Moreover, when the component analysis of the amount component of macromolecules exceeding molecular weight 50,000 was carried out, it was checked that they are polyester and the reactant of TDI.

[0225] [The example 3 of manufacture of a resin constituent]

After nitrogen fully permuted the inside of a container, supplying and agitating the xylene 300 weight section in the synthetic glass autoclave of a low-molecular-weight polymer (A-3), it sealed and the temperature up was carried out to 200 degrees C.

[0226] After the mixed liquor of the styrene 88 weight section, the acrylic-n-butyl 12 weight section, and the G tert-butyl peroxide 2 weight section was dropped over 2.5 hours, maintaining a pressurization reflux condition at this temperature, held for 1 hour, the polymerization was made to complete, and the low-molecular-weight polymer (A-3) was obtained.

[0227] When the obtained low-molecular-weight polymer (A-3) was analyzed, Mw=8,500, Mn=4,300, PMw=7,000 and Tg=60 degree C, and a hydroxyl value were 0.3 mgKOH/g.

[0228] 44 mol %, PO-BPA of synthetic isophthalic acid of low-molecular-weight polyester (B-2) 23-mol %, a diethylene glycol 30-mol %, trimethylol propane Except having considered as 3.0-mol%, it carried out like composition of said low-molecular-weight polymer (A-1), and low-molecular-weight polyester (B-2) was obtained.

[0229] When the obtained low-molecular-weight polyester (B-2) was analyzed, Mw=8,200, Mn=4,400, PMw=6,000 and Tg=20 degree C, and a hydroxyl value were 28.5 mgKOH/g.

[0230] the inside of the four manufacture opening flask of a resin constituent (III) -- the xylene 300 weight section, the above-mentioned low-molecular-weight polymer (A-3) 60 weight section, and the low-molecular-weight polyester (B-2) 40 weight section -- said wax component B (structure expression represented is higher-fatty-acid system wax of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{COOH}$) 5 weight section was supplied further. It agitated carrying out a temperature up and the above-mentioned resin constituent was dissolved in the xylene. The xylene solution which contains the diphenylmethane diisocyanate (MDI) 5 weight section under xylene reflux was dropped. Churning was continued after dropping termination for further 1 hour, the reaction was ended, the solvent

was distilled off, and the resin constituent (III) for toners was obtained.

[0231] When this resin constituent (III) for toners was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 8.9 mgKOH/g 8.1wt(s)% in Mw= 12,000, Mn=3,000, and PMw=7,000. Moreover, when the component analysis of the amount component of macromolecules exceeding molecular weight 50,000 was carried out, it was checked that they are polyester and the reactant of MDI.

[0232] [The example 4 of manufacture of a resin constituent]

Except using the synthetic styrene 75 weight section of a low-molecular-weight polymer (A-4), the acrylic-acid-n-butyl 18 weight section, the maleic-acid monobutyl 7 weight section, and the G tert-butyl peroxide 2 weight section, it carried out like composition of said low-molecular-weight polymer (A-3), and the low-molecular-weight polymer (A-4) was obtained.

[0233] When the obtained low-molecular-weight polymer (A-4) was analyzed, Tg=59 degree C and a hydroxyl value were 2.6 mgKOH/g in Mw=9,000, Mn=5,200, and PMw=6,700.

[0234] The resin constituent for toners (IV) was obtained like manufacture of said resin constituent (III) except having used said low-molecular-weight polymer (A-4) instead of the manufacture low-molecular-weight polymer (A-3) of a resin constituent (IV).

[0235] When this resin constituent for toners (IV) was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 14.8 mgKOH/g 6.7wt(s)% in Mw= 13,000, Mn=2,800, and PMw=6,800. Moreover, when the component analysis of the amount component of macromolecules exceeding molecular weight 50,000 was carried out, it was checked that they are polyester and the reactant of MDI.

[0236] [The example 1 of manufacture of the resin constituent for a comparison]

The resin constituent for a comparison (i) as well as said resin constituent (III) was obtained except making the addition of dropped MDI into 2 weight sections, using said wax component (structure expression represented being higher-alcohol system wax of CH₃(CH₂)₁₈CH₂OH) 5 weight section as a manufacture wax component of the resin constituent for a comparison (i).

[0237] When this resin constituent for a comparison (i) was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 22.0 mgKOH/g 2.4wt(s)% in Mw=9,400, Mn=2,900, and PMw=7,000.

[0238] [The example 2 of manufacture of the resin constituent for a comparison]

In the four manufacture opening flask of the resin constituent for a comparison (ii), the xylene 250 weight section, the above-mentioned low-molecular-weight polymer (A-4) 60 weight section, and the low-molecular-weight polyester (B-2) 40 weight section were supplied, and the resin constituent for a comparison (ii) as well as said resin constituent (III) was obtained.

[0239] When this resin constituent for a comparison (ii) was analyzed, the hydroxyl values of a with a molecular weight of 50,000 or less low molecular weight constituent of THF insoluble matter were 22.9 mgKOH/g 7.7wt(s)% in Mw= 11,000, Mn=3,100, and PMw=6,600.

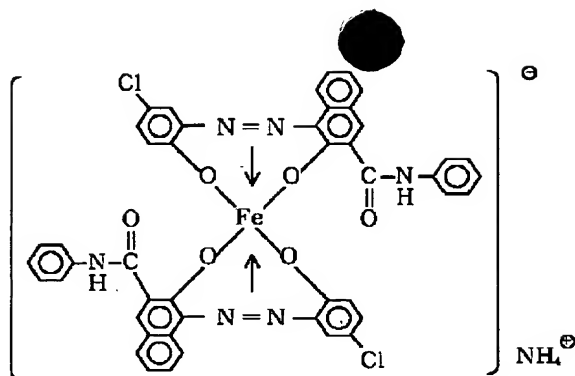
[0240] The example of comparison manufacture is stated to the example of manufacture of the toner of [example of example of toner manufacture, and comparison manufacture] this invention, and a list.

[0241]

Example 1 of manufacture of a toner Resin constituent obtained in the example of manufacture of - resin (I) The 100 weight sections - magnetic particle powder (a globular shape, 0.25 micrometers, bulk density =0.88 g/cm³)

The 100 weight sections Wax D given in the - aforementioned table 1 Two weight sections - negative electric charge nature control agent (monoazo iron complex shown with the following structure expression) Two weight sections [0242]

[Formula 8]



[0243] Melting kneading of the above-mentioned mixture was carried out by the 2 shaft extruder heated by 130 degrees C, coarse grinding of the cooled kneading object was carried out with the hammer mill, the coarse-grinding object was pulverized with the jet mill, the obtained pulverizing powder was classified with the fixed wall type pneumatic elutriation machine, and classification powder was generated. Furthermore, classification removal of superfines and the coarse powder was strictly carried out to coincidence with the hyperfractionation classifier (elbow jet classifier by Nittetsu Mining Co., Ltd.) which used the Coanda effect for the obtained classification powder, and the negative electrification nature magnetism toner classification powder whose weighted mean particle size (D4) is 6.4 micrometers was obtained.

[0244] After carrying out dimethyldichlorosilane processing with this magnetic toner classification powder 100 weight section, hexamethyldisilazane treatment was carried out, the hydrophobic silica pulverized coal (BET specific surface area=300m²/g) 1.2 weight section which subsequently performed dimethyl silicone oil processing was blended dryly with the Henschel mixer, and the toner (1) of this invention was obtained.

[0245] Toner [of this invention] (2) - (4) and the toner for a comparison (1) were obtained like the example 1 of manufacture of the aforementioned toner except having used the resin constituent for a comparison (i) obtained in resin constituent (II) obtained by the examples 2-4 of toner manufacture, and the list in the examples 2-4 of manufacture of the example of toner comparison manufacture 1 aforementioned resin constituent - (IV), and the example 1 of comparison manufacture.

[0246] The toner for a comparison (2) was obtained like said example 1 of toner manufacture using the resin constituent (ii) 100 weight section for a comparison obtained in the example 2 of comparison manufacture of example of toner comparison manufacture 2 resin, the wax B5 weight section given in said table 1, the wax D 2 weight section and the magnetic particle powder 100 weight section further used in the example 1 of manufacture of said toner, and the negative electric charge control agent 2 weight section.

[0247] Many properties of toner [of this invention obtained above] (1) - (4) and the toner for a comparison (1), and (2) were summarized in Table 2.

[0248]

[Table 2]

トナーの諸特性

	トナー組成 (=樹脂組成)	分子量分布				THF 不溶分 (wt%)	分子量5万以下 の領域に 相当する低分 子量成分の 水酸基価 (mgKOH/g)
		P ₁ Mw	P ₂ Mw	分子量1000 以下の面積%	分子量100万 以上の面積%		
トナー 製造例1	(I)	4700	28万	11.2	2.0	0.7	2.5
トナー 製造例2	(II)	4500	25万	10.8	1.8	0.8	3.0
トナー 製造例3	(III)	7000	19万	12.8	0.9	0.2	8.8
トナー 製造例4	(IV)	6700	18万	13.2	0.8	0.3	14.8
トナー比較 製造例1	(i)	7000	(ショル ダー)	15.7	0.1	0	21.7
トナー比較 製造例2	(ii)	6700	18万	12.2	0.4	0	22.4

P₁Mw : 低分子量領域でのピーク分子量P₂Mw : 高分子量領域でのピーク分子量

[0249] The image formation equipment used for the example 1 of a comparison and 2 this example is explained to examples 1-4 and a list. In this example, commercial laser beam printer LBP-PX (Canon make) was set up and used for the following conditions.

[0250] One desirable example of image formation equipment is explained referring to drawing 1 - drawing 3.

[0251] The equipment of the reversal development which develops the negative (negative polarity) latent image on a photo conductor using a negative (negative polarity) toner is made into an example, and this example explains it.

[0252] Drawing 1 is the rough explanatory view of the cross section of the laser beam printer applied to this invention.

[0253] The OPC photo conductor drum 10 (diameter of 24mm) rotates in the direction of an arrow head, and it is charged in homogeneity so that umbra potential (Vd) may be set to -600V with the electrification roll 11. Next, exposure is performed in the image section by the aligner 14, and the electrostatic latent image whose bright section potential (V1) is -150V is formed. Having set the gap (300 micrometers) as non-contact for the developer layer on the photo conductor drum 10 and the toner support 16 (magnet 17 endocyst), and impressing AC bias (f=1800Hz, Vpp=1400V) and direct-current bias (Vdc=-400V) to the toner support 16 with the bias impression means V, the image section was developed by NEGATONA and the toner image was formed in photo conductor drum lifting. The toner which imprinted the toner on record material with the transfer roller 19, and remained this obtained toner image on the photo conductor front face is cleaned with a cleaner 13. On the other hand, since the toner image on the record material P is established with the heating anchorage device H, heating fixing processing of the record material P separated from the photo conductor drum 10 is carried out. The above process is repeated and image formation is performed. At this time, the total pressure between 130 degrees C and the heating object 21-pressurization roller 23 set nip of 6kg, a pressurization roller, and a film to 3mm, and the skin temperature of 21d of thermometry components of the heating object 21 of the heating anchorage device H used the heat-resistant polyimide film with a thickness of 50 micrometers which has the mold release layer of low resistance which made the contact surface with record material distribute the conductive matter to PTEF for the fixing film 22.

[0254] Under the ordinary temperature normal-relative-humidity (25-degree-C, 60%Rh) environment, the print-out trial was continuously performed over 6,000 sheets, supplying the toner concerning this invention, and the toner for a comparison at the print-out rate for four sheet (A4 size)/, and the obtained image was evaluated by the above setups about the following item. Moreover, matching with the image formation equipment and the toner which were used for

coincidence was also evaluated.

[0255] [Print-out image evaluation]

****1**** The image concentration maintenance at the time of 10,000-sheet print-out termination estimated in the image concentration usual regular paper for copying machines (75 g/m²). In addition, image concentration measured relative concentration [as opposed to the print-out image of the white part of 0.00 in manuscript concentration] using the "Macbeth reflection density meter" (made in Macbeth).

[0256]

O : it is very fitness (1.40 or more).

O : good (1.35 or more and less than 1.40)

** : usually (1.00 or more and less than 1.35)

x: It is bad. (less than 1.00)

[0257] ****2**** A pattern which shows in dot repeatability drawing 4 was printed out, and the dot repeatability was evaluated.

[0258]

O : it is very fitness (two or less deficits / 100 pieces).

O : good (3-5 deficits / 100 pieces)

** : usually (6-10 deficits / 100 pieces)

x: It is bad. (11 or more deficits / 100 pieces)

[0259] ****3**** From the difference of the whiteness degree of the white part of the print-out image measured by image fogging "RIFUREKUTO meter" (Tokyo Denshoku Co., Ltd. make), and the whiteness degree of a transfer paper, fogging concentration (%) was computed and image fogging was evaluated.

[0260]

O : it is very fitness (less than 1.5%).

O : good (1.5% or more, less than 2.5%)

** : usually (2.5% or more, less than 4.0%)

x: It is bad. (4.0% or more)

[0261] ****4**** Fixable fixable one applied the load of 50 g/m², carried out rubbing of the fixing image in gentle thin paper, and evaluated it by the decreasing rate (%) of the image concentration in rubbing order.

[0262]

O : it is very fitness (less than 5%).

O : good (5% or more, less than 10%)

** : usually (10% or more, less than 20%)

x: It is bad. (20% or more)

[0263] ****5**** Offset-proof ******** offset nature printed out the sample image of about 5% of image side moments, and evaluated extent of the dirt on the image of 3000 sheets after by viewing.

[0264]

O : it is very fitness (un-generating).

O : good (it hardly generates)

** : usually (there is little effect on an image)

x: It is bad. (remarkable)

[0265] [Image formation equipment matching evaluation]

****1**** Viewing estimated the situation of fixing of the residual toner to a development sleeve front face, and the effect on a print-out image after matching print-out test termination with a development sleeve.

[0266]

O : it is very fitness (un-generating).

O : good (it hardly generates)

** : usually (although there is fixing, there is little effect on an image)

x: It is bad. (there is much fixing and it produces image nonuniformity)

[0267] ****2**** Viewing estimated the blemish of a matching photo conductor drum front face with a photoconductor drum, and the effect of the generating situation and print-out image on fixing

of a residual toner.

[0268]

O : it is very fitness (un-generating).

O : good (although generating of a blemish is seen slightly, there is no effect on an image)

** : usually (although there are fixing and a blemish, there is little effect on an image)

x: It is bad. (there is much fixing and it produces a vertical stripe-like image defect)

[0269] **3** The situation of a matching fixing roller front face with an anchorage device was observed, and the endurance was evaluated.

[0270] (1) Viewing estimated the blemish of the fixing film front face after front-face nature print-out test termination, and the situation of generating which can be deleted.

[0271]

O : it is very fitness (un-generating).

O : good (it hardly generates)

** : -- usually -- (a blemish -- it can delete and the effect on an image has little *****)

x: It is bad. (remarkable)

[0272] (2) Viewing estimated the fixing situation of the residual developer on the fixing film after the fixing situation print-out test termination of a residual developer, or the front face of a fixing roller.

[0273]

O : it is very fitness (un-generating).

O : good (it hardly generates)

** : usually (although there is fixing, there is little effect on an image)

x: It is bad. (remarkable)

[0274] The above result was summarized in Tables 3 and 4.

[0275]

[Table 3]

プリントアウト画像評価結果

	トナーNo. (=樹脂No.)	プリントアウト画像評価				
		画像濃度	Fy再現性	画像カブリ	定着性	耐溶剤性
実施例1	(I)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	(II)	◎	○	○	◎	○
実施例3	(III)	○	○	○	△	△
実施例4	(IV)	○	△	△	△	△
比較例1	(i)	△	×	△	△	×
比較例2	(ii)	○	×	×	△	△

[0276]

[Table 4]

画像形成装置マッチング評価一覧

	現像スリーブ	感光体ドラム	定着フィルム耐久評価	
	表面性	表面性	表面性	残留け-固着性
実施例 1	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	○	◎	○
実施例 3	○	◎	○	○
実施例 4	○	○	○	○
比較例 1	×	△	△	×
比較例 2	△	×	×	△

[0277] The toner (V) and the toner (iii) for a comparison of this invention were obtained like the example 1 of manufacture of a toner, and the example 1 of comparison manufacture of a toner except having used the carbon black (BET specific surface area=55m²/g) 10 weight section for the example 5 of manufacture of a toner, and the list instead of the example of comparison manufacture 3 magnetic-particle powder 100 weight section of a toner.

[0278] Many properties of the toner (V) of this invention and the toner (iii) for a comparison acquired above were summarized in Table 5.

[0279]

[Table 5]

トナーの諸特性

	トナー記号	分子量分布				THF 不溶分 (wt%)	分子量5万以下 の領域に 相当する低分 子量成分の 水酸基価 (mgKOH/g)
		P ₁ Mw	P ₂ Mw	分子量1000 以下の面積%	分子量100万 以上の面積%		
トナー 製造例5	(V)	4700	25万	10.8	1.6	9.4	2.4
トナー比較 製造例3	(Ⅲ)	7000	(7000)	15.9	0.5	2.0	21.0

[0280] Seven weight sections and the resin coat magnetism ferrite carrier (mean diameter = 55 micrometers) 93 weight section were respectively mixed for the above-mentioned toner (V) and the toner (iii) for a comparison, and the binary system developer for magnetic brush development (A) and the developer for a comparison (a) were prepared.

[0281] The image formation equipment used for example of comparison 3 this example is explained to an example 5 and a list.

[0282] The equipment of the reversal development which has a middle imprint object is made into an example, and this example explains it.

[0283] Drawing 5 is the rough explanatory view of the cross section of the color copying machine applied to this invention.

[0284] The photo conductor drum 51 has sensitization layer 51b which has an organic light semiconductor on base material 51a, and is electrified in the surface potential of abbreviation-600V on the photo conductor drum 51 with the electrification roller 52 (conductive elastic layer 52a, rodding 52b) which rotates in the direction of an arrow head, and opposes and carries out contact rotation. The electrostatic image whose exposure section potential is -100V and whose umbra potential is -600V is formed by making exposure 53 turn on and off according to digital image information on a photo conductor by the polygon mirror. The reversal development approach was used on the photo conductor 51 using two or more development counters 54-1, 54-2, 54-3, or 54-4, and the toner image was obtained. This toner image is imprinted on the middle imprint object 55 (elastic layer 55a, rodding 55b as a base material), and the color pile

development image of four colors is formed on the middle imprint object 55. The imprint material toner on a photo conductor 51 is recovered in the ** toner bottle 59 by the cleaner member 58. [0285] The middle imprint object 55 coated elastic layer 55b which distributed the electric conduction grant member of carbon black enough in nitril-butadiene rubber (NBR) on pipe-like rodding 55b. The degree of hardness of this coat layer 55b was 30 degrees based on "JIS K-6301", and the volume resistivity values were 109 ohm-cm. An imprint current required for the imprint to the middle imprint object 55 from a photo conductor 51 is about 5microA, and this was obtained by giving +500V on rodding 55b from a power source.

[0286] It has elastic layer 57a generated by coating with the outer diameter of 20mm of the imprint roller 57 what distributed the conductive grant member of carbon enough in the foam of an ethylene-propylene-diene system ternary polymerization object (EPDM) with a diameter of 10mm on rodding 57b. The volume resistivity values of elastic layer 57a are 106 ohm-cm, and the degree of hardness of the criteria of "JIS K-6301" used what shows the value of 35 degrees. The electrical potential difference was impressed to the imprint roller, and the imprint current of 15microA was passed.

[0287] The anchorage device of a hot calender roll method without an oil spreading function was used for the heating anchorage device H. At this time, the top tread roller and the lower roller used what has the surface layer of fluorine system resin, and the diameter of a roller was 60mm. Moreover, fixing temperature set 160 degrees C and nip width of face as 7mm.

[0288] Under the ordinary temperature normal-relative-humidity (25-degree-C, 60%RH) environment, supplying serially each of a developer (A) and the developer for a comparison (a) at the print-out rate for six sheet (A4 size)/, the print-out trial was performed by the continuous mode (namely, mode in which consumption of a toner is promoted without stopping a development counter) in monochrome, and the obtained print-out image was evaluated by the above setups about the below-mentioned item.

[0289] Moreover, it evaluated also about matching of the image formation equipment used for coincidence, and the above-mentioned developer.

[0290] In addition, the ** toner collected by cleaning was conveyed to the development counter according to the reuse device, and carried out the reuse.

[0291] The above evaluation result is summarized in Tables 6 and 7.

[0292]

[Table 6]

プリントアウト画像評価結果

	現像剤No.	プリントアウト画像評価				
		画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	定着性	耐オフセット性
実施例5	A	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	a	△	×	×	△	×

[0293]

[Table 7]

画像形成装置マッチング評価一覧

	現像スリーブ	感光体ドラム	定着ローラー耐久評価	
	表面性	表面性	表面性	残留物-固着性
実施例5	◎	◎	◎	◎
比較例3	×	×	△	×

[0294]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by specifying each component which constitutes binding resin, it has the good temperature field which can be

established, and excelled in dot reappearance, and the stable good toner image without fogging was able to be formed over the long period of time.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-186722

(43)公開日 平成10年(1998)7月14日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

15/08

5 0 1

15/08

5 0 1 D

15/20

1 0 1

15/20

1 0 1

9/08

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 31 頁)

(21)出願番号

特願平8-347565

(22)出願日

平成8年(1996)12月26日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 松永 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法、トナー用樹脂組成物及びトナー用樹脂組成物の製造方法
 (57)【要約】

【課題】 広い定着可能温度域を有し、ドットの再現性に優れ、安定した画像を形成できる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー中の結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び/又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基,カルボキシル基,アルキルエーテル基,エステル基,スルホニル基を

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、

ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基,カルボキシ基,アルキルエーテル基,エステル基,スルホン基を示す。]ことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該低分子量ワックスは、数平均分子量(Mn)が200~2,000、重量平均分子量(Mw)が400~3,000、Mw/Mnが3.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックス成分が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分により測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、分子量2000~3万の領域にメインピークを形成する低分子量重合体成分と分子量5万を超える領域にサブピーク、又は、ショルダーを形成する高分子量重合体成分とを含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比が0.5~25%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体に帯電を行う帯電工程と、帯電された被帯電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を被帯電体上に形成する現像工程と、被帯電体上のトナー像を記録材へ転写する転写

工程と、記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しており、該トナーの結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、

ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基,カルボキシ基,アルキルエーテル基,エステル基,スルホン基を示す。]ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項6又は7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 該帯電工程が、帯電部材を被帯電体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体を帯電することを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 静電潜像担持体上の静電潜像をトナーにより現像し、転写装置を介して該トナー画像を記録材へ静電転写する工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが当接することを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 静電潜像担持体との間で形成される現像領域にトナーを搬送するトナー担持体の表面に、導電性微粒子を含有した被覆層が形成されている現像装置を用いることを特徴とする請求項6乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該低分子量ワックスの数平均分子量(Mn)が200~2,000、重量平均分子量(Mw)が400~3,000、Mw/Mnが3.0以下であることを特徴とする請求項6乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該ワックス成分が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピー

クのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする請求項6乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶分により測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の分子量分布において、分子量2000～3万の領域にメインピークを形成する低分子量重合体成分と分子量5万を超える領域にサブピーク、又は、ショルダーを形成する高分子量重合体成分とを含有することを特徴とする請求項6乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比が0.5～25%であることを特徴とする請求項6乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体に帯電を行う帯電工程と、帯電された被帯電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を被帯電体上に形成する現像工程と、被帯電体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を記録材へ転写する第2の転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しており、該トナーの結着樹脂は、

（a）実質的にテトラヒドロフラン（THF）不溶分を含有せず、

（b）THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の分子量分布において、

i）分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20（mg KOH/g）以下であり、

ii）分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

〔R：炭化水素基を示す。Y：水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホン基を示す。〕ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項17】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介し

て該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項16又は17に記載の画像形成方法。

【請求項19】 該帯電工程が、帯電部材を被帯電体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体を帯電することを特徴とする請求項16乃至18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 静電潜像担持体との間で形成される現像領域にトナーを搬送するトナー担持体の表面に、導電性微粒子を含有した被覆層が形成されている現像装置を用いることを特徴とする請求項16乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該低分子量ワックスの数平均分子量（Mn）が200～2,000、重量平均分子量（Mw）が400～3,000、Mw/Mnが3.0以下であることを特徴とする請求項16乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該ワックス成分が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする請求項16乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶分により測定されるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の分子量分布において、分子量2000～3万の領域にメインピークを形成する低分子量重合体成分と分子量5万を超える領域にサブピーク、又は、ショルダーを形成する高分子量重合体成分とを含有することを特徴とする請求項16乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比が0.5～25%であることを特徴とする請求項16乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 静電荷像現像用トナーに用いられるトナー用樹脂組成物であって、該トナー用樹脂組成物の結着樹脂成分は、

（a）テトラヒドロフラン（THF）不溶分が30wt%以下であり、

（b）THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の分子量分布において、

i）水酸基価が20mg KOH/g以下を呈する分子量5万以下の低分子量重合体と

ii）低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得

られる重合体

R-Y

【R：炭化水素基を示す。Y：水酸基，カルボキシル基，アルキルエーテル基，エステル基，スルホニル基を示す。】を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項26】 該低分子量ワックスの数平均分子量(Mn)が200～2,000、重量平均分子量(Mw)が400～3,000、Mw/Mnが3.0以下であることを特徴とする請求項25に記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項27】 該ワックス成分が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする請求項25又は26に記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項28】 静電荷像現像用トナーに用いられる樹脂組成物の製造方法であって、該樹脂組成物が低分子量ポリエステルと下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物に、ジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物を反応させることにより、

(a) テトラヒドロフラン (THF) 不溶分が30wt %以下であり、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 水酸基価が20mg KOH/g以下を呈する分子量5万以下の領域に相当する低分子量重合体と

ii) 低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られる分子量5万を超える領域に相当する高分子量重合体

R-Y

【R：炭化水素基を示す。Y：水酸基，カルボキシル基，アルキルエーテル基，エステル基，スルホニル基を示す。】を同時に生成することを特徴とするトナー用樹脂組成物の製造方法。

【請求項29】 水酸基価が20mg KOH/g以下を呈する低分子量重合体の存在下で反応を行うことを特徴とする請求項28に記載のトナー用樹脂組成物の製造方法。

【請求項30】 該低分子量ワックスの数平均分子量(Mn)が200～2,000、重量平均分子量(Mw)が400～3,000、Mw/Mnが3.0以下であることを特徴とする請求項28又は29に記載のトナー用樹脂組成物の製造方法。

【請求項31】 該ワックス成分が、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピー

クのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする請求項28乃至30のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録の如き画像形成方法において、静電荷潜像を顕像化する為のトナーに関する。特に、トナーで形成された顕像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される静電荷像現像用トナー、該トナーを用いた画像形成方法、及び、該トナーに用いられる樹脂組成物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものであり、さらに感光体上に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年、このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追求されてきており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきている。例えばトナー像を紙等のシート上に定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。熱ローラーによる加熱圧着方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり迅速に定着を行うことが出来、高速電子写真複写機において非常に有効である。

【0004】しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ローラー定着では、

(1) 熱ローラーが所定温度に達するまでの画像形成作動禁止の時間、所謂ウェイト時間がある。

【0005】(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良および加熱ローラーへのトナーの転移所謂オフセット現象を防止するために加熱ローラーを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラーあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を要すると共に、画像形成装置内の機内昇温の原因と

もなる。

【0006】(3)加圧ローラーが定着ローラーにくらべて低温度であるため、記録材が加熱ローラーを通過排出される際は、記録材および記録材上のトナーが緩慢に冷却されるため、トナーの粘着性が高い状態となり、ローラーの曲率とも相まってオフセットあるいは記録材を巻き込むことによる紙づまりを生ずることがある。等の問題が根本的に解決していない。

【0007】本出願人による特開昭63-313182号公報においては、パルス状に通電発熱させた低熱容量の発熱体によって移動する耐熱性シートを介してトナー顕画像を加熱し、記録材へ定着させる定着装置によってウェイト時間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。また、同様に本出願人による特開平1-187582号公報においては、トナーの顕画像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、該耐熱性シートが耐熱層と離型層あるいは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

【0008】しかしながら、優れたトナー顕画像の記録材への定着性、オフセットの防止等を達成しつつ、ウェイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きい。

【0009】従来、トナー自身に良好な定着性と耐オフセット性を持たせようという考えから、①トナーのバインダー樹脂として、分子量分布に2つのピークを有するものを用いる方法、②低分子量ワックスで代表される低分子量ポリオレフィン重合体をトナー中に添加する方法等が提案されている。

【0010】①の方法としては例えば、特開昭56-16144号公報、特開平2-235069号公報、特開昭63-127254号公報、特開平3-26831号公報、特開昭62-9356号公報、特開平3-72505号公報等が開示されており、②の方法としては例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭60-217366号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252362号公報等が開示されている。

【0011】しかし、ただ単に分子量分布に2ピークを有するバインダー樹脂を用いたり、ある種の離型剤をトナー中に含有せしめたりするのみでは、ある程度の定着性、及び、耐オフセット性の改善は見られるものの、トナー中のバインダー成分に不均一性を生じるだけでなく、ワックス等の他成分の分散を阻害したり、特定成分の偏在、遊離等が生じ易く、これによってカブリ等の画像汚れ、感光部材等への融着、フィルミング等の原因ともなる。

【0012】これに対して、特開昭62-78569号

公報では、側鎖に炭素数3~22の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルを用いるトナーが提案されている。また、特開昭63-225244号公報では、結着樹脂として2種類のポリエステルを用いるトナーが提案されている。

【0013】しかしながら、これらのトナーにおいてもポリエステル樹脂とポリオレフィンワックスとの相溶性が悪いため、トナー製造時にポリオレフィンワックスの分散不良が発生し易くなり、該ワックスの部分的遊離により生成したワックス微粒子がトナー中に多数混在し、トナーの帯電性を阻害し、現像性を悪化させたり、トナーの耐久性や保存性に支障を来す。特に熔融粘度の異なる2種類のポリエステルを用いる場合には、粘度の低いポリエステル樹脂中へのポリオレフィンワックスの分散性が十分とならず、上記の如き問題が顕著となる。また、クリーニング不良の発生や感光部材等への融着やフィルミング等の原因ともなり、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0014】そこで例えば、トナー構成成分の相溶性、分散性を改善する為に、トナー製造時における熔融混練時の混練条件を強化した場合には、混練によるトナー中のバインダー樹脂の分子鎖の切断等により、トナー時の分子量が低下する為に、耐オフセット性、特に高温側でのホットオフセット性を悪化させる等の問題が生じる。また、耐オフセット性に対して十分な効果を出す為に多量にワックスを添加した場合には、耐ブロッキング性の悪化、及び、ワックスの分散がより悪化し、キャリアやスリーブ等のトナー担持体表面への汚染を促進させ、画像が劣化し、実用上問題となる。

【0015】一方、特開平2-129653号公報及び特開平3-46668号公報では、ポリエステル樹脂を酸又はアルコールで処理したポリエステルの結着樹脂として用いるトナーが提案されている。

【0016】これらのトナーは、定着性や帯電性にある程度の改善が見られるものの、使用するモノアルコールのアルキル基の炭素数が10と少ないため、ポリオレフィンワックスの分散性の改善に殆ど寄与しないばかりか、逆に、該モノアルコールの導入によるポリエステル樹脂の軟質化や未反応アルコールによる可塑効果により耐高温オフセット性や保存性、更にはトナーの長期使用時の耐久性等に新たな問題を生じる。

【0017】更に、特開平7-36210号公報では、トナー製造時に長鎖1級アルコールとポリイソシアネートを用い、水酸基を有する結着樹脂と熔融混合、グラフト化する技術が開示されている。しかし、この場合、結着樹脂全体が可塑化されるため、低温定着化は改善されるものの耐オフセット性は悪化する。すなわち、有効定着領域の拡大には至らない。また、未反応のポリイソシアネートに起因する異臭がトナーに好ましくない。

【0018】また、特開平7-56386号公報では、

長鎖アルコールと芳香族ジイソシアネートとの反応物をトナー中に添加する技術が開示されているが、上記と同様に有効定着領域の拡大に至らない。また、トナー中での分散性に考慮されていないため、高精細現像や画像形成装置とのマッチングが不十分となる。

【0019】上記に挙げたようなトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれ、更に現像特性をも包括した総合的対応についての研究が行われてきてはいるが、未だ十分なものはない。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、定着性と耐オフセット性を向上し、尚且つ、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体やトナー担持体に悪影響を及ぼさない電子写真プロセスに高度に適用を可能とする静電荷像現像用トナー、該トナーを用いた画像形成方法及び該トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供するものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、樹脂組成物と該樹脂組成物を構成する各重合体成分の構造、及びそれらの製造方法を特定することにより、極めて広い定着可能温度域を有し、且つ、ドットの再現性に優れ、安定した良好な画像を形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0022】すなわち、本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、

ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基, カルボキシル基, アルキルエーテル基, エステル基, スルホン基を示す。] ことを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0023】また、本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体に帯電を行う帯電工程と、帯電された被帯電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を被帯電体上に形成する現像工程と、被帯電体上のトナー像を記録材

へ転写する転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しており、該トナーの結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、

ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基, カルボキシル基, アルキルエーテル基, エステル基, スルホン基を示す。] ことを特徴とする画像形成方法である。

【0024】また、本発明は、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加し、被帯電体に帯電を行う帯電工程と、帯電された被帯電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を被帯電体上に形成する現像工程と、被帯電体上のトナー像を中間転写体に転写する第1の転写工程と、該中間転写体上のトナー像を記録材へ転写する第2の転写工程と、記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを有する画像形成方法であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しており、該トナーの結着樹脂は、

(a) 実質的にテトラヒドロフラン (THF) 不溶分を含有せず、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 分子量5万以下の領域に相当する低分子量成分の水酸基価が20 (mg KOH/g) 以下であり、

ii) 分子量5万を超える領域に相当する高分子量成分が、低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られた重合体である

R-Y

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基, カルボキシル基, アルキルエーテル基, エステル基, スルホン基を示す。] ことを特徴とする画像形成方法である。

【0025】また、本発明は、静電荷像現像用トナーに用いられるトナー用樹脂組成物であって、該トナー用樹脂組成物の結着樹脂成分は、

(a) テトラヒドロフラン (THF) 不溶分が30wt %以下であり、

(b) THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグ

ラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 水酸基価が 20 mg KOH/g 以下を呈する分子量 5 万以下の低分子量重合体と

ii) 低分子量ポリエステル及び上記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られる重合体を含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0026】更に、本発明は、静電荷像現像用トナーに用いられる樹脂組成物の製造方法であって、該樹脂組成物が低分子量ポリエステルと下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物に、ジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物を反応させることにより、

(a) テトラヒドロフラン (THF) 不溶分が $30 \text{ wt} \%$ 以下であり、

(b) THF 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、

i) 水酸基価が 20 mg KOH/g 以下を呈する分子量 5 万以下の領域に相当する低分子量重合体と

ii) 低分子量ポリエステル及び下記一般式を有する低分子量ワックスの混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られる分子量 5 万を超える領域に相当する高分子量重合体

$R-Y$

[R: 炭化水素基を示す。Y: 水酸基, カルボキシル基, アルキルエーテル基, エステル基, スルホン基を示す。] を同時に生成することを特徴とするトナー用樹脂組成物の製造方法である。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の静電荷像現像用トナーは、低水酸基価を呈する低分子量重合体成分 (A) と低分子量ポリエステル (B) と特定の構造を有する低分子量ワックス (C) との混合物とジイソシアネート化合物、及び／又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られる高分子量重合体成分 (D) により得られる結着樹脂成分を有することにより、低温定着と耐高温オフセット性を高度に両立することが可能となる。また、低分子量重合体成分 (A) の水酸基価を 20 mg KOH/g 以下とし、且つ、高分子量重合体成分 (D) に長鎖アルキル基を導入することにより、低温定着と耐オフセット性が一段と向上すると共に、結着樹脂成分中のワックス成分や他の添加剤の分散性が改善されるので、トナーの帯電特性が良好なものとなるばかりか、画像形成装置とのマッチング性にも優れ、クリーニング不良やトナー融着等の諸問題を未然に防止する。更に、トナーの生産面においても生産効率の向上が図られる。

【0028】本発明に係る結着樹脂成分に含まれる低分子量重合体成分 (A) は、該重合体成分 (A) の呈する

水酸基価が 20 mg KOH/g 以下、より好ましくは 10 mg KOH/g 以下であり、特に好ましくは 5 mg KOH/g 以下となる様に組成調整される。

【0029】結着樹脂成分中の低分子量重合体は、比較的分子鎖のモビリティが大きいので、水酸基価が 10 mg KOH/g を超えると帯電の緩和速度が高まり、トナーの摩擦帯電が不十分なものとなる。また、ポリオレフィン等のワックス成分の均一分散を阻害するため、トナーの帯電特性は著しく悪化する。

【0030】本発明において、樹脂組成物の水酸基価、並びに、酸価の測定は下記の方法にて行う。

【0031】水酸基価の測定には、まず、試料を 100 ml のメスフラスコに精秤し、キシレンを 50 ml 加え、 120°C のオイルバスで溶解する。ブランクとしてキシレン 50 ml を別のメスフラスコに取り、以下同様の操作を行う。

【0032】溶解後、無水酢酸／ピリジン (1/4) の混合液を 5 ml 添加する。3 時間以上加熱した後、オイルバス温度を 80°C にし、少量の蒸留水を添加し、2 時間保つ。その後放冷し、少量の有機溶剤でフラスコ壁をよく洗う。フェノールフタレイン (メタノール溶液) 指示薬を加え、 $1/2 \text{ N KOH}$ /メタノール滴定液で、電位差滴定を行い、下式より OH 価を求める。

【0033】

$$\text{OH 価} = 28.05 \times f \times (T_b - T_s) / S + A$$

S: サンプル量 (g)

T_s : サンプル滴定量 (ml)

T_b : ブランク滴定量 (ml)

f: 滴定液ファクター

A: 試料の酸価

一方、酸価の測定は、「JIS K1557-1970」に準じて行い、試料を秤量し、混合溶媒に溶かし水を加える。この液をガラス電極を用いて 0.1 N-NaOH で電位差滴定を行い酸価を求める。

【0034】本発明に係る該重合体成分 (A) としては、水酸基価が 20 mg KOH/g 以下であれば公知のものを用いることが可能であるが、トナー用としてポリエステル樹脂とビニル系樹脂が好適である。

【0035】本発明に係る該重合体成分 (A) に好ましく用いられるポリエステル樹脂は、以下の通りである。

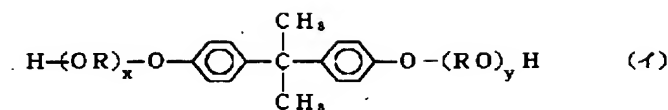
【0036】該ポリエステル樹脂の組成は、全成分中 $45 \sim 55 \text{ mol} \%$ がアルコール成分であり、 $55 \sim 45 \text{ mol} \%$ が酸成分である。

【0037】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノール A、また式

(イ) で表わされるビスフェノール誘導体；

【化1】

【0038】

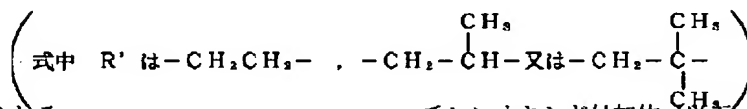
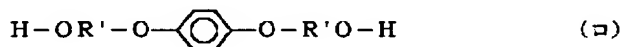


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0039】また式(ロ)で示されるジオール類；

【化2】

【0040】



等のジオール類が挙げられる。

【0041】全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0042】さらに、アルコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルの如き多価アルコール類が挙げられ、酸成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物の如き多価カルボン酸類が挙げられる。

【0043】これらの多価アルコール類及び多価カルボン酸類は、全アルコール成分または全酸成分に対して0.5~10mol%含有されていればよく、好ましくは1~7mol%含有されていればよく、更に好ましくは1.5~5mol%含有される場合である。

【0044】本発明に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記式(イ)で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸類が挙げられる。架橋成分としては、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ましいものとして挙げられる。

【0045】これらの中でも特にアルコール成分として前記(イ)式で示されるビスフェノール誘導体であるエ

チレンオキシド付加体(以下、EO-BPAと称す)、及び、プロピレンオキシド付加体(以下、PO-BPAと称す)を併せて用いることが好ましく、その含有比率はモル比率で表わすならば、EO-BPA/PO-BPA=0.01~10であればよいが、好ましくは0.05~5となる場合であり、更に好ましくは0.1~3となる場合である。

【0046】該ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は40~80℃、好ましくは50~70℃であり、数平均分子量(M_n)が2,000~4万、好ましくは2,500~2万であり、重量平均分子量(M_w)が5,000~15万、好ましくは6,000~8万に調整される。

【0047】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0048】スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチ

ルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピロリドンの如き N -ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体；前述の α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。

【0049】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0050】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0051】該ビニル系樹脂のガラス転移温度(T_g)は45~80℃であることが好ましく、より好ましくは55~70℃である。ビニル系樹脂の数平均分子量(M_n)は2,000~5万であることが好ましく、より好ましくは2,500~2万である。ビニル系樹脂の重量

平均分子量(M_w)は5,000~20万であることが好ましく、より好ましくは6,000~10万である。

【0052】本発明に係る低分子量ワックス(C)は、下記一般式で表わされる。

【0053】 $R-Y$

[R:炭化水素基を示す。Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホン基を示す。]

具体的な化合物例としては、

- (a) $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$
 - (b) $CH_3(CH_2)_nCH_2COOH$
 - (c) $CH_3(CH_2)_nCH_2OCH_2(CH_2)_mCH_3$
 - (d) $CH_3(CH_2)_nCH_2COO(CH_2)_mCH_3$
 - (e) $CH_3(CH_2)_nCH_2OSO_3H$
- (n =約20~約200、 m =0~約100)

等を挙げることができる。これらの化合物は、(a)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(a)から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用できる。

【0054】上記化合物は数平均分子量(M_n)が200~2,000、重量平均分子量(M_w)が400~3,000、更に M_w/M_n が3.0以下であることが好ましい。このような分子量分布を持たせることにより、上記低分子量ポリエステル(B)の高分子量化に共なるアルキル変性を良好なものとし、トナーに好ましい物理特性を持たせることができる。上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より大きくなると反応効率が低下し、未反応の該イソシアネート化合物の残渣がトナー特性に悪影響を及ぼすと共に、該低分子量ワックスの添加効果が消失する。

【0055】本発明に係る低分子量ワックス(C)は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して $\pm 9^\circ C$ の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする。

【0056】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で該低分子量ワックス(C)が融解することによりトナー製造時には、前記揮発成分と共存することにより、バインダー樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

【0057】一方、降温時のDSC曲線では、該低分子量ワックス(C)の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。この発熱ピークが昇温時の該吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質

であることを示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度の可塑効果を抑制することができる。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバインダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく貢献しつつ、該バインダー樹脂との相乗効果により離型性をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を高度に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦帯電に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中での分散不良、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決されるばかりか、該ワックス成分の分散前のトナー構成成分中に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性が格段に向上した。

【0058】上記低分子量ワックス(C)で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー(GC)によ

(ワックスのGPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォータース社製)
カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連
温度 : 135℃
溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1% アイオノール添加)
流速 : 1.0 ml/min.
試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4 ml 注入

【0064】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

(GCの測定条件)

装置 : HP 5890 シリーズII (横河電気社製)
カラム : SGE HT-5 6m×0.53mm ID×0.15μm
キャリアガス : He 20ml/min Constant Flow Mode
オープン温度 : 40℃→450℃
注入口温度 : 40℃→450℃
検出器温度 : 450℃
検出器 : FID
注入口 : プレッシャーコントロール付

【0067】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィン標準サンプルとして用いた。

【0068】上記低分子量ワックス(C)に予め上記一

り測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更には35以上、特に45以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数(メチレン鎖1個)に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0059】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為には、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さらには35~150にあるものが好ましく用いられる。

【0060】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0061】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0062】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0063】

【0065】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー(GC)により次の条件で測定される。

【0066】

般式で表わされない他の低分子量ワックスを添加しておくことは、本発明の好ましい形態の一つである。

【0069】本発明に適用し得るその他の低分子量ワックスとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、マイク

ロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックスの如きワックス状物質、及びこれらの酸化物やグラフト変性物が挙げられる。これらは単独、もしくは併用して用いることができる。

【0070】これらの低分子量ワックスの重量平均分子量は3万以下、好ましくは1万以下のものが良い。添加量として、前記低分子量ワックス(C)100重量部に対して、20~70重量部の範囲で用いることにより、前記低分子量ポリエステル(B)、低分子量ワックス(C)、及び高分子量重合体成分(D)とのマッチングが非常に良好で、本発明の目的を高度に達成することができる。

【0071】本発明に係る結着樹脂成分に含まれる高分子量重合体成分(D)は、低分子量ポリエステル(B)と特定の構造を有する低分子量ワックス(C)の混合物とジイソシアネート化合物、及び/又は、ポリイソシアネート化合物との反応により得られる。

【0072】本発明に係る低分子量ポリエステル(B)は、該イソシアネート化合物との反応性を良好なものとするため、該低分子量ポリエステル(B)の呈する水酸基価を10~80mg KOH/g、より好ましくは、10~50mg KOH/gと組成調整する。水酸基価が10mg KOH/g未満の場合、該イソシアネート化合物との反応量が少なくなり、十分な高分子量領域を形成することが困難となり、耐オフセット性等が不十分になる。また、60mg KOH/gを超える場合、高分子量化が困難となり、耐高温オフセット性が悪化するだけでなく、トナーの帯電性にも悪影響を及ぼす。更に、該イソシアネート化合物の添加量が増加するため、それに起因する異臭が新たな問題となる。

【0073】該低分子量ポリエステル(B)には、前記低分子量重合体成分(A)のポリエステル樹脂のアルコール成分と酸成分が用いられる。

【0074】また、該低分子量ポリエステル(B)には、該イソシアネート化合物との反応性を阻害しない範囲で3価以上の多価アルコール成分や多価カルボン酸成分を添加しても良い。

【0075】特に好ましい多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-メンタトリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチル

ベンゼンが挙げられる。

【0076】また、多価カルボン酸としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0077】本発明に好ましく用いられる低分子量ポリエステル(B)のアルコール成分として、前記(イ)式で示されるビスフェノール誘導体を全アルコール成分の70mol%以上となる様に添加する。また、この時、EO-BPA/PO-BPAのモル分率は、0.01~1.0であれば良いが、好ましくは0.05~5であれば良く、更に好ましくは0.1~3となる場合である。

【0078】EO-BPA/PO-BPAのモル分率が0.01未満となる場合には、前記低分子量ポリエステル(B)の反応性が低下し、十分な分子量に成長しづらい。また、該モル分率が1.0を超える場合には成長反応を制御するのが困難となると共にT_gも低くなり好ましくない。

【0079】上記アルコール成分を用いた場合、特に好ましく用いられる酸成分としては、フタル酸またはその酸水物、テレフタル酸、イソフタル酸、こはく酸、n-ドデセルコハク酸またはその酸無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類が挙げられる。

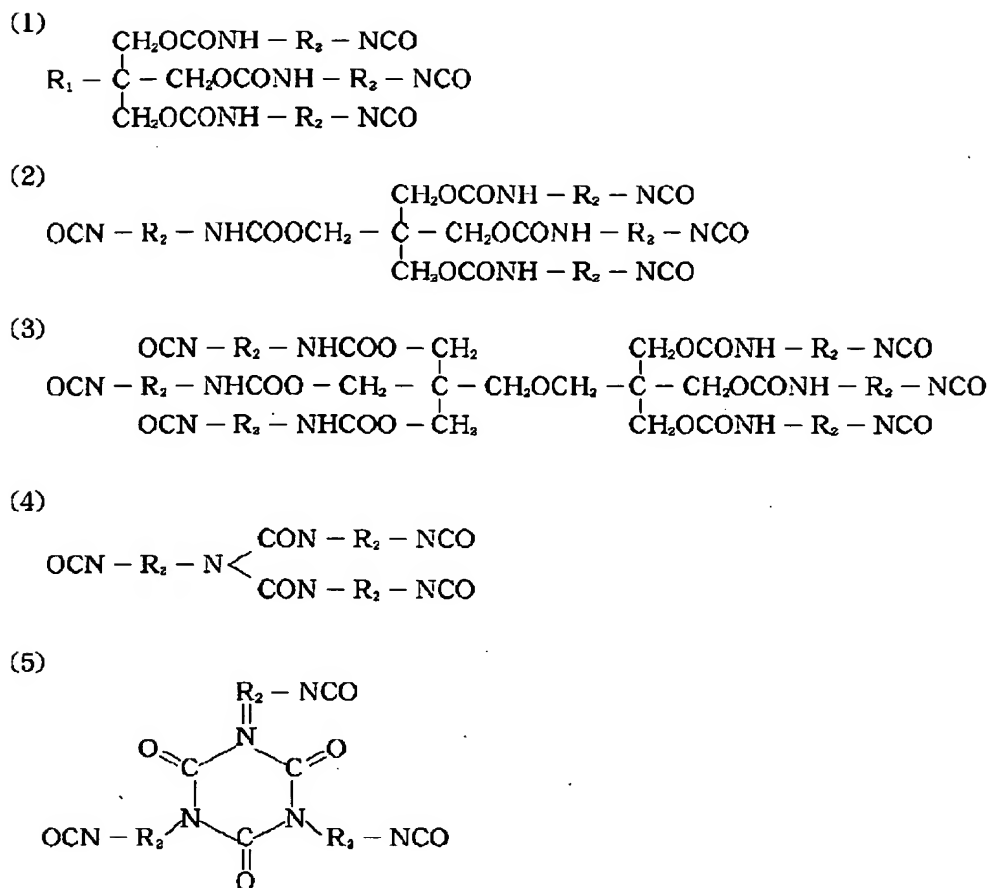
【0080】前記低分子量ポリエステル(B)と低分子量ワックス(C)の混合物と反応させることが可能なジイソシアネート化合物、及び/又は、ポリイソシアネート化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0081】例えば、ジイソシアネート化合物としては、トレリンジイソシアネート(以下TDIと称す)、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート(以下MDIと称す)、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

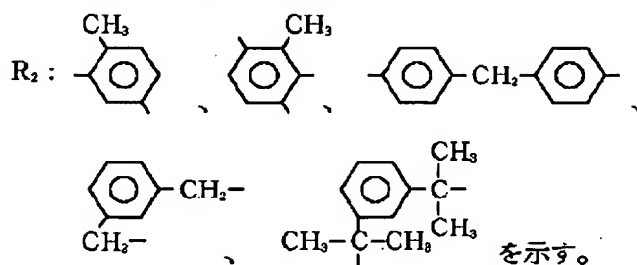
【0082】また、3~6官能のポリイソシアネート化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0083】

【化3】



[R₁: H、メチル基、エチル基を示す。



を示す。

【0084】該イソシアネート化合物の添加量は、上記低分子量ポリエステル (B) と低分子量ワックス (C) の水酸基 1 mol 当量当り 0.1 ~ 1.0 mol 当量、好ましくは 0.15 ~ 0.85 mol 当量である。該イソシアネート化合物の添加量が 0.1 mol 当量未満の場合、反応量が少ないため、十分な高分子量領域を形成することが困難となり、耐高温オフセット性を満足することができない。また、1.0 mol 当量を超えると、著しい高分子量化を招くため、低温定着性を阻害したり、他の添加剤の分散性が困難となり現像性にも悪影響を及ぼす。また、生産面では、樹脂の増粘により操作が

困難となるばかりが、トナーの粉砕効率も低下する。

【0085】本発明において、低分子量ポリエステル (B) と特定の構造を有する低分子量ワックス (C) の混合物とジイソシアネート化合物、及び/又は、ポリイソシアネート化合物を反応させ、高分子量重合体成分を製造し、本発明に係る結着樹脂を得る方法としては、以下に例示するような方法が挙げられる。

【0086】(1) 低分子量ポリエステル (B) と特定の構造を有する低分子量ワックス (C) との混合物 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の該イソシアネート化合物の全量を一括、もしくは、少量ずつ連続的に添

加する。反応温度は100～200℃の範囲で、場合によっては段階的に温度を変化させることができ、反応時間は反応温度により異なるが、1分～6時間程度であり、反応釜を用いてバッチ処理する場合と、1軸、もしくは2軸のエクストルーダーの如き混練機を用いて連続処理する場合とが挙げられる。得られた高分子量重合体成分(D)は、種々の公知の方法で低分子量重合体成分(A)とブレンドされ、本発明に係る結着樹脂とすることができる。

【0087】(2)低分子量重合体成分(A)存在下で低分子量ポリエステル(B)と特定の構造を有するワックス(C)の混合物に該イソシアネート化合物を反応させる以外は、前記の製造方法(1)と同様に製造することができる。

【0088】本発明に係るトナー中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000～3万の領域にメインピークを有する分子量5万以下の低分子量成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万を超える高分子量成分からなるものが好ましい。

【0089】該結着樹脂の高分子量成分のピーク分子量が10万未満の場合、トナーの耐高温オフセット性が満足なものとならないばかりか、本発明に係るワックス成分の分散性や分散状態の保持が不十分となり、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、該結着樹脂の低分子量成分のピーク分子量が2,000未満の場合には、該ワックス成分による可塑化が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超えると、該ワックス成分の分散状態はある程度改善され、現像特性は向上するものの定着性が十分なものではなくなる。また、粉砕法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

【0090】すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる諸特性のバランスを取り易くすることができる。

【0091】また、本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比を0.5～25%とすることで本発明に係るワックス成分とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%を超えると、該ワックス成分により可塑化が急激に加速され、上述の如き問題がより顕著となる。更には、感光体ドラム表面へのトナー融着等、

画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を示す高分子量成分が0.5%未満の場合、該ワックス成分の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低温低湿環境下での画像カブリや高温高湿環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。逆にTHF不溶分や分子量100万以上の高分子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帯電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等により外的に混合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

【0092】更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分が、前記低分子量ポリエステル(B)と低分子量ワックス(C)の混合物とイソシアネート化合物との反物により生じる高分子量重合体成分(D)をトナー製造時に混練により分子切断として形成したものを用いることで、低温定着性と耐高温オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等を格段に向上することができる。

【0093】本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

【0094】すなわち、THFに可溶な緩やかな架橋、もしくは分枝構造を有する前記高分子量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加熱定着時のトナーの溶融粘度を高めることなく、半溶融状態のトナーの弾性を維持することができる。また、本発明に係るワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子量成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができるようになるので分散状態が相乗的に良好し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増すこともできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、該画像形成装置とのマッチングも容易となる。

【0095】本発明において結着樹脂成分の分子量分布

はGPCにより次の条件で測定される。

【0096】〈樹脂のGPCの測定条件〉

装置：GPC-150C（ウォータース社製）

カラム：KF801~7（ショウデックス社製）の7連

温度：40℃

溶媒：THF

流速：1.0ml/min.

試料：濃度0.05~0.6重量%の試料を0.1ml注入

【0097】また、試料は以下のようにして作製する。

【0098】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45~0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

【0099】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。

【0100】本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0101】本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0102】即ち、トナーサンプル0.5~1.0gを秤量し（ W_1 g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（ W_2 g）。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を（ W_3 g）とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0103】

【数1】

$$\text{THF不溶分 (\%)} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{W_1} \times 100$$

【0104】THF不溶分を5重量%を超えて含有すると、高度に低温定着化を達成することが出来ない。

【0105】本発明の静電荷像現像用トナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤

を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが好ましい。

【0106】今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0107】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

【0108】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0109】磁性材料としては、従来、四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）、三二酸化鉄（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄亜鉛（ ZnFe_2O_4 ）、酸化鉄イットリウム（ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄カドミウム（ CdFe_2O_4 ）、酸化鉄ガドリニウム（ $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ）、酸化鉄銅（ CuFe_2O_4 ）、酸化鉄鉛（ $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄ニッケル（ NiFe_2O_4 ）、酸化鉄ネオジム（ NdFe_2O_3 ）、酸化鉄バリウム（ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ）、酸化鉄マグネシウム（ MgFe_2O_4 ）、酸化鉄マンガン（ MnFe_2O_4 ）、酸化鉄ランタン（ LaFeO_3 ）、鉄粉（Fe）、コバルト粉（Co）、ニッケル粉（Ni）等が知られているが、本発明によれば、上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで選択使用する。本発明の目的に特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は γ -三二酸化鉄の微粉末である。

【0110】これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2μm程度で、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~150エルステッド、飽和磁化50~200emu/g（好ましくは50~100emu/g）、残留磁化2~20emu/gのものが望ましい。

【0111】結着樹脂100重量部に対して、磁性体10~200重量部、好ましくは20~150重量部使用するのが良い。

【0112】また、一成分、二成分を問わず着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ペーシックレッド1、C. I. モーダント

レッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0113】また、本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 5

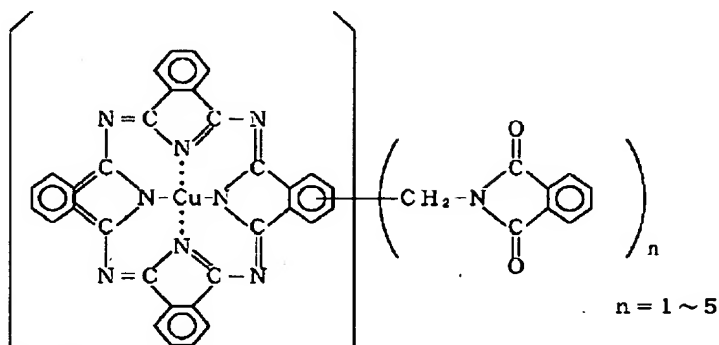
1, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0114】かかる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。かかるマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

【0115】その他の着色顔料として、シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は化3式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料等である。

【0116】

【化4】



【0117】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83、C. I. バットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0118】尚、着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に対して、0.1~60重量部、好ましくは0.5~50重量部である。

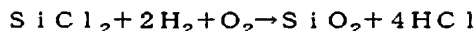
【0119】本発明に用いられる負帯電性流動化剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、ど

のようなものでも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等のフッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。

【0120】好ましい流動化剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素素焼中における熱

分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0121】



【0122】また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径と

AEROSIL (日本アエロジル社)

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20

(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

Fransol (Fransil社)

【0125】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0126】疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0127】そのような有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 ρ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロ

シラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0123】本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0124】

130

200

300

380

TT600

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

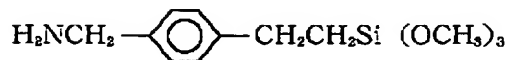
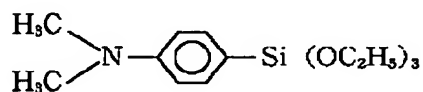
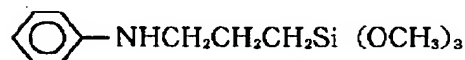
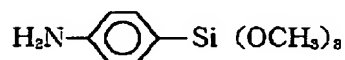
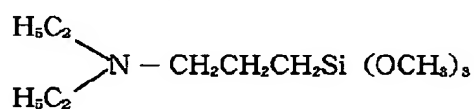
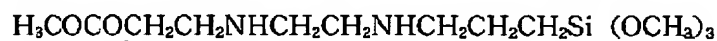
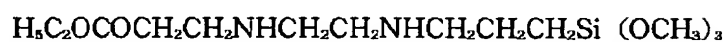
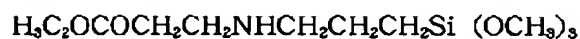
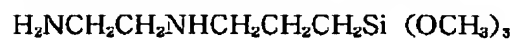
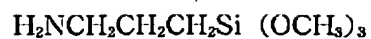
T30

T40

【0128】本発明に用いられる流動化剤として、前述した乾式法シリカを、次に挙げるアミノ基を有するカップリング剤或いは、シリコーンオイルで処理したものを本発明の目的を達成する為に必要に応じて用いてもかまわない。

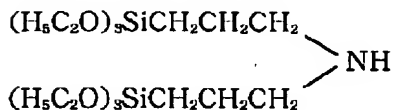
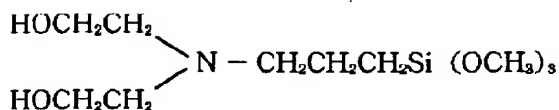
【0129】

【化5】



【0130】

【化6】



【0131】シリコンオイルとしては一般に次式の側鎖にアミノ基を有する部分構造を具備しているアミノ変性シリコンオイルなどが用いられる。

【0132】

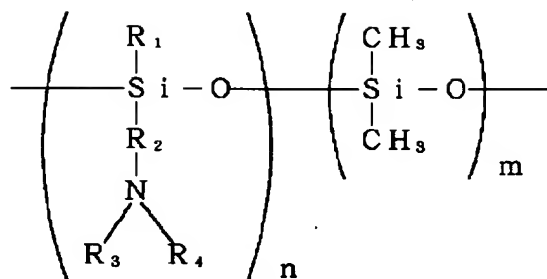
【化7】

商品名	25℃における粘度 (cP s)	アミン当量
SF8417 (トーレ・シリコン社製)	1200	3500
KF393 (信越化学社製)	60	360
KF857 (信越化学社製)	70	830
KF860 (信越化学社製)	250	7600
KF861 (信越化学社製)	3500	2000
KF862 (信越化学社製)	750	1900
KF864 (信越化学社製)	1700	3800
KF865 (信越化学社製)	90	4400
KF369 (信越化学社製)	20	320
KF383 (信越化学社製)	20	320
X-22-3680 (信越化学社製)	90	8800
X-22-380D (信越化学社製)	2300	3800
X-22-3801C (信越化学社製)	3500	3800
X-22-3810B (信越化学社製)	1300	1700

【0136】なお、アミン当量とは、アミン1個あたりの当量(g/equiv)で、分子量を1分子あたりのアミン数で割った値である。

【0137】本発明に用いられる流動化剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上、好ましくは50m²/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動化剤0.01~8重量部、好ましくは0.1~4重量部使用するのが良い。

【0138】本発明の静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、着色剤及び/又は磁性体、荷電制御剤またはその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクスト



【0133】(ここでR₁は水素、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表わし、R₂はアルキレン基、フェニレン基を表わし、R₃, R₄は水素、アルキル基或いはアリール基を表わす。但し、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の置換基を有していても良い。m及びnは正の整数を示す。)

【0134】そのようなアミノ基を有するシリコンオイルとしては例えば以下のものがある。

【0135】

25℃における粘度
(cP s)

商品名	25℃における粘度 (cP s)	アミン当量
SF8417 (トーレ・シリコン社製)	1200	3500
KF393 (信越化学社製)	60	360
KF857 (信越化学社製)	70	830
KF860 (信越化学社製)	250	7600
KF861 (信越化学社製)	3500	2000
KF862 (信越化学社製)	750	1900
KF864 (信越化学社製)	1700	3800
KF865 (信越化学社製)	90	4400
KF369 (信越化学社製)	20	320
KF383 (信越化学社製)	20	320
X-22-3680 (信越化学社製)	90	8800
X-22-380D (信越化学社製)	2300	3800
X-22-3801C (信越化学社製)	3500	3800
X-22-3810B (信越化学社製)	1300	1700

ルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、熔融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級して本発明のトナーを得ることができる。

【0139】さらに、流動化剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に添加剤を有する本発明の静電荷像現像用現像剤を得ることができる。

【0140】本発明のトナーに用いられるワックスの融点及び分子量の測定方法は以下に示す通りである。

【0141】(1)ワックスの融点測定
示差熱分析測定装置(DSC測定装置), DSC-7
(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D341

8-82に準じて測定する。

【0142】測定試料は2~10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0143】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0144】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0145】この吸熱ピークの温度をもってワックスの融点とする。もし、メインピーク近傍の温度にサブピークもしくはショルダーが観察される等、ワックスの融点を決定しがたい場合には、このワックスを含有するトナーを測定試料としてワックス同様の方法により吸熱ピーク温度を測定し、メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0146】(2) 結着樹脂及びトナーのガラス転移温度(T_g)の測定示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0147】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0148】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0149】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0150】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度T_gとする。

【0151】(3) ワックスの分子量分布の測定
(GPC測定条件) 装置: GPC-150C(ウォータース社)

カラム: GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

【0152】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0153】(4) 結着樹脂の分子量分布の測定
GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0154】すなわち、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒

としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流す。試料が樹脂の場合は、樹脂をロールミルで索通し(130℃, 15分)したものを用いる。また、試料が現像剤の場合は、現像剤をTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が6×10², 2.1×10³, 4×10³, 1.75×10⁴, 5.1×10⁴, 1.1×10⁵, 3.9×10⁵, 8.6×10⁵, 2×10⁶, 4.48×10⁶のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0155】なお、カラムとしては、10³~2×10⁶の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 500, 10³, 10⁴, 10⁵の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せが好ましい。

【0156】次に本発明のトナーが適用される画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0157】図5に示す装置システムにおいて、現像器54-1、54-2、54-3、54-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラクトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分方式等によって静電潜像担持体(例えば感光体ドラム)51に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体ドラム51上に形成される。

【0158】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図6に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが感光体ドラム63に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)61と感光体ドラム63の距離(S-D間距離)Bは100~1000μmであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0159】交番電界のピーク間の電圧(V_{pp})は5

00～5000Vが好ましく、周波数（f）は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0160】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0161】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0162】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0163】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ61上の磁気ブラシの感光体ドラム63との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材68と現像スリーブ61との距離Aを調整したり、現像スリーブ61と感光体ドラム63との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0164】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0165】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0166】本発明のトナーは一成分現像にも好適に用いることが出来る。静電潜像担持体上に形成された静電

像を現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0167】図7において、75は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。74はトナー担持体（現像スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。

【0168】現像スリーブ74の略右半周面はトナー容器71内のトナー溜りに常時接触して、その現像スリーブ面近傍のトナーが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段の磁力で及び／又は静電気力により付着保持される。

【0169】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra（μm）を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0170】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が多くなる為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0171】該トナー担持体の表面粗度Raが1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないので画質の向上は望めない。

【0172】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JISB 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコグSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線方向に測定長さaとして2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をy=f(x)で表わした時、次式によって求められる値をマイクロメートル（μm）で表わしたものをいう。

【0173】

【数2】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0174】本発明に用いられるトナー担持体としては、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0175】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実

再現が一層良好なものとなる。

【0176】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける撹拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0177】トナーTはホッパー71に貯蔵されており、供給部材72によって現像スリーブ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーブに対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ上へのトナー供給と共に、スリーブ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーブへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているため、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨン等の樹脂繊維より成るブラシ部材を用いてもよい。尚、これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効であるが、磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0178】現像スリーブ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材は、現像スリーブと一定の間隙を置いて配置される金属ブレード、磁性ブレード等のドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラーやスリーブを用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を入れても良い。

【0179】また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性ブレードや弾性ローラーの如き弾性体を用いても良い。例えば図7において、弾性ブレード73はその上辺部側である基部を現像剤容器71側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブ74の順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ74表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。こ

の様な装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーブ表面と強制的に摩擦される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0180】その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーブや弾性ブレード上にトナーが融着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0181】該弾性体には所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0182】また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0183】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含わせることも好ましい。

【0184】またさらに、規制部材である現像ブレード、供給部材である供給ローラー、ブラシ部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため現像スリーブ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給／はぎとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0185】該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の母線方向の線圧として、0.1kg/m以上、好ましくは0.3～25kg/m、更に好ましくは0.5～12kg/mが有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が0.1kg/mより小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカブリや飛散の原因となる。また当接圧力が25kg/mを超えると、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0186】静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α は、50～500 μm に設定され、ドクターブレードとトナー担持体との間隙は、50～400 μm に設定されることが好ましい。

【0187】トナー担持体上のトナー層の層厚は、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 α よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーの穂のうち、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の層厚を規制してもよい。

【0188】一方、トナー担持体には、バイアス電源76により静電潜像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界のVppは100V以上、好ましくは200～3000V、更に好ましくは300～2000Vで用いるのが良い。また、fは500～5000Hz、好ましくは1000～3000Hz、更に好ましくは1500～3000Hzで用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0189】図5において静電潜像担持体51はa-Se、Cds、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電潜像担持体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0190】静電潜像担持体51としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0191】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0192】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくい。

【0193】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電潜像担持体51とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0194】帯電ローラ52は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラ52は、静電潜像担持体51面に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体51の回

転に伴い従動回転する。

【0195】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は0.5～5kVpp、交流周波数は50Hz～5kHz、直流電圧は±0.2～±1.5kVであり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は±0.2～±5kVである。

【0196】その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0197】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0198】静電潜像担持体上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写体55に転写される。静電潜像担持体表面は、クリーニングブレード58を有するクリーニング手段59でクリーニングされる。

【0199】中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層55aからなる。芯金55bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもののでも良い。

【0200】中抵抗の弾性体層55aは、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0201】中間転写体55は静電潜像担持体51に対して並行に軸受けさせて静電潜像担持体51の下面部に接触させて配設してあり、静電潜像担持体51と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0202】静電潜像担持体51の面に形成担持された第1色のトナー像が、静電潜像担持体51と中間転写体55とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体55の外面对して順次に中間転写されていく。

【0203】必要により、着脱自在なクリーニング手段60により、記録材へのトナー像の転写後に、中間転写体55の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段60は、中間転写体表面から離される。

【0204】中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段57は直接中間転写体55と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

【0205】転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0206】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0207】例えば、転写ローラ57の導電性弾性層57bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金57aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ が好ましい。

【0208】本発明のトナーは、クリーニング性に優れているので、静電潜像担持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への

埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体や中間転写体上の転写残トナーをクリーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された該転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

【0209】次いで記録材56上のトナー画像は加熱加圧定着手段によって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ロール方式や、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式（図2、3）が挙げられるが、本発明のトナーは定着性と耐オフセット性に優れるので上記の如き加熱加圧定着手段と良好なマッチングを示す。

【0210】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0211】本発明に用いられるワックス成分の内容をDSCの測定結果、及び、GPCの測定結果と共に表1にまとめる。

【0212】すなわち、 C_{50} の高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックスA、 C_{50} の高級脂肪酸を67wt%含有するポリエチレンワックスB、 C_{22} の高級アルコールを主成分とするワックスC及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックスE（トナー添加用）である。

【0213】

【表1】

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSC データ			GPC データ			内 容
	降 温 時 最大発熱 ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	昇 温 時 対応吸熱 ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
A	99	96	3	870	440	1.98	構造式が $\text{C}_{18}(\text{CH}_2)_{32}\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックス
B	106	97	9	910	340	2.68	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{COOH}$ で代表される高級脂肪酸を67wt%含有するポリエチレンワックス
C	68	64	4	400	180	2.22	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_2\text{OH}$ で代表される高級アルコール系ワックス
D	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス

【0214】〔樹脂組成物の製造例1〕
低分子量重合体（A-1）の合成

4つ口フラスコ内にイソフタル酸46mol%、無水トリメリット酸5.0mol%、前記（イ）式で示される

ビスフェノール誘導体であるプロピレンオキシド付加体 (PO-BPA) 31mol%、同エチレンオキシド付加体 (EO-BPA) 15mol%、トリメチロールプロパン 3.0mol%、並びに脱水触媒として少量の有機錫化合物を投入し、フラスコ内に窒素を通気しながら 220℃まで昇温し、脱水縮重合を行い低分子量重合体 (A-1) を得た。

【0215】得られた低分子量重合体 (A-1) を分析したところ、重量平均分子量 (Mw) は、8,400、数平均分子量 (Mn) は3,500、ピーク分子量 (PMw) は4,600、また、ガラス転移温度 (Tg) は58℃、水酸基価は5.1mg KOH/g であった。

【0216】低分子量ポリエステル (B-1) の合成
イソフタル酸43mol%、無水トリメリット酸2.0mol%、PO-BPA 30mol%、EO-BPA 20mol%、トリメチロールプロパン5.0mol% として以外は前記低分子量重合体 (A-1) の合成と同様に行い、低分子量ポリエステル (B-1) を得た。

【0217】得られた低分子量ポリエステル (B-1) を分析したところ、Mw=8,700、Mn=4,300、PMw=5,900、また、Tg=23℃で水酸基価は30.9mg KOH/g であった。

【0218】樹脂組成物 (I) の製造

直径1mmのメッシュを通過する様に粉碎した低分子量重合体 (A-1) 60重量部と低分子量ポリエステル (B-1) 40重量部、及び、前記低分子量ワックスA (代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ の高級アルコール系ワックス) 5重量部をヘンシェルミキサーで予備混合した。

【0219】次に、先に予備混合した樹脂混合物を定量フィーダーを用いて、該樹脂混合物の混練温度が140℃となるように設定された二軸混練機に、平均滞留時間が15分間となる様に所定量の速度で連続的に供給し、熔融、捏和、練肉する。この時、該二軸混練機に設けた第一ベント口より樹脂中の揮発分を真空にて除去し、次に第二ベント口より所定量のトレジンイソシアネート (TDI) を定量ポンプを用いて連続的に供給し、反応を進行させた。得られた樹脂組成物を冷却、固化後、粉碎して樹脂組成物 (I) とした。

【0220】該トナー用樹脂組成物 (I) を分析したところ、Mw=1.0万、Mn=2,600、PMw=4,700で、THF不溶分は11wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は3.1mg KOH/g であった。また、分子量5万を超える高分子量成分の組成分析をしたところ、ポリエステルとTDIの反応物であることが確認された。

【0221】樹脂組成物の製造例2]

低分子量重合体 (A-2) の合成

イソフタル酸37mol%、テレフタル酸13mol%、PO-BPA 47mol%、ジエチレングリコー

ル 3mol% として以外は前記低分子量重合体 (A-1) の合成と同様に行い、低分子量重合体 (A-2) を得た。

【0222】得られた低分子量重合体 (A-2) を分析したところ、Mw=7,600、Mn=3,400、PMw=4,400、また、Tg=57℃、水酸基価は4.0mg KOH/g であった。

【0223】樹脂組成物 (II) の製造

上記低分子量重合体 (A-2) 60重量部、低分子量ポリエステル (B-1) 40重量部として以外は、前記樹脂組成物 (I) の製造と同様に行い、トナー用樹脂組成物 (II) を得た。

【0224】該トナー用樹脂組成物 (II) を分析したところ、Mw=9,800、Mn=2,500、PMw=4,500で、THF不溶分は9.3wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は3.4mg KOH/g であった。また、分子量5万を超える高分子量成分の組成分析をしたところ、ポリエステルとTDIの反応物であることが確認された。

【0225】樹脂組成物の製造例3]

低分子量重合体 (A-3) の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0226】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン88重量部、アクリル系-n-ブチル12重量部、及びジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体 (A-3) を得た。

【0227】得られた低分子量重合体 (A-3) を分析したところ、Mw=8,500、Mn=4,300、PMw=7,000、また、Tg=60℃、水酸基価は0.3mg KOH/g であった。

【0228】低分子量ポリエステル (B-2) の合成

イソフタル酸44mol%、PO-BPA 23mol%、ジエチレングリコール 30mol%、トリメチロールプロパン 3.0mol% として以外は前記低分子量重合体 (A-1) の合成と同様に行い、低分子量ポリエステル (B-2) を得た。

【0229】得られた低分子量ポリエステル (B-2) を分析したところ、Mw=8,200、Mn=4,400、PMw=6,000、また、Tg=20℃、水酸基価は28.5mg KOH/g であった。

【0230】樹脂組成物 (III) の製造

4つ口フラスコ内に、キシレン300重量部、上記低分子量重合体 (A-3) 60重量部、及び、低分子量ポリエステル (B-2) 40重量部、更に、前記ワックス成分B (代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{COOH}$ の高級脂肪酸系ワックス) 5重量部とを投入した。昇温しながら撹拌し、上記樹脂組成物をキシレンに溶解させ

た。キシレン還流下でジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 5重量部を含有するキシレン溶液を滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を継続し、反応を終了し、溶剤を留去し、トナー用樹脂組成物(III)を得た。

【0231】該トナー用樹脂組成物(III)を分析したところ、 $M_w=1.2$ 万、 $M_n=3,000$ 、 $PM_w=7,000$ で、THF不溶分は8.1wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は8.9mg KOH/gであった。また、分子量5万を超える高分子量成分の組成分析をしたところ、ポリエステルとMDIの反応物であることが確認された。

【0232】[樹脂組成物の製造例4]

低分子量重合体(A-4)の合成

スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル18重量部、マレイン酸モノブチル7重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部を用いる以外は前記低分子量重合体(A-3)の合成と同様に行い、低分子量重合体(A-4)を得た。

【0233】得られた低分子量重合体(A-4)を分析したところ、 $M_w=9,000$ 、 $M_n=5,200$ 、 $PM_w=6,700$ で、 $T_g=59^\circ\text{C}$ 、水酸基価は2.6mg KOH/gであった。

【0234】樹脂組成物(IV)の製造

低分子量重合体(A-3)の代わりに前記低分子量重合体(A-4)を用いた以外は前記樹脂組成物(III)の製造と同様にして、トナー用樹脂組成物(IV)を得た。

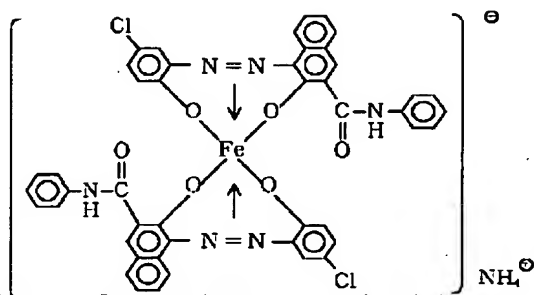
【0235】該トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、 $M_w=1.3$ 万、 $M_n=2,800$ 、 $PM_w=6,800$ で、THF不溶分は6.7wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は14.8mg KOH

トナーの製造例1

- ・樹脂の製造例で得られた樹脂組成物(I) 100重量部
- ・磁性粒子粉末(球状、 $0.25\mu\text{m}$ 、高密度 $=0.88\text{g}/\text{cm}^3$) 100重量部
- ・前記表1に記載のワックスD 2重量部
- ・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアゾ系鉄錯体) 2重量部

【0242】

[化8]



【0243】上記混合物を、 130°C に加熱された二軸

／gであった。また、分子量5万を超える高分子量成分の組成分析をしたところ、ポリエステルとMDIの反応物であることが確認された。

【0236】[比較用樹脂組成物の製造例1]

比較用樹脂組成物(i)の製造

ワックス成分として前記ワックス成分(代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_2\text{OH}$ の高級アルコール系ワックス) 5重量部を用い、滴下するMDIの添加量を2重量部とする以外は前記樹脂組成物(III)と同様にして比較用樹脂組成物(i)を得た。

【0237】該比較用樹脂組成物(i)を分析したところ、 $M_w=9,400$ 、 $M_n=2,900$ 、 $PM_w=7,000$ で、THF不溶分は2.4wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は22.0mg KOH/gであった。

【0238】[比較用樹脂組成物の製造例2]

比較用樹脂組成物(ii)の製造

4つ口フラスコ内に、キシレン250重量部、上記低分子量重合体(A-4) 60重量部、及び、低分子量ポリエステル(B-2) 40重量部を投入し、前記樹脂組成物(III)と同様にして比較用樹脂組成物(ii)を得た。

【0239】該比較用樹脂組成物(ii)を分析したところ、 $M_w=1.1$ 万、 $M_n=3,100$ 、 $PM_w=6,600$ で、THF不溶分は7.7wt%、分子量5万以下の低分子量成分の水酸基価は22.9mg KOH/gであった。

【0240】[トナー製造例、及び、比較製造例]本発明のトナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。

【0241】

エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径(D_4)が $6.4\mu\text{m}$ である負帯電性磁性トナー分級粉を得た。

【0244】この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルジクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコンオイル処理を行った疎水性シリカ微粉体(BET比表面積 $=300\text{m}^2$

／g) 1. 2重量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本発明のトナー(1)を得た。

【0245】トナー製造例2～4、並びに、トナー比較製造例1

前記樹脂組成物の製造例2～4で得られた樹脂組成物(11)～(1V)と比較製造例1で得られた比較用樹脂組成物(i)を用いた以外、前記のトナーの製造例1と同様にして本発明のトナー(2)～(4)と比較用トナー(1)を得た。

【0246】トナー比較製造例2

樹脂の比較製造例2で得られた比較用樹脂組成物(i)

i) 100重量部、前記表1に記載のワックスB5重量部とワックスD2重量部、更に、前記トナーの製造例1で用いた磁性粒子粉末100重量部と負荷電制御剤2重量部を用い、前記トナー製造例1と同様にして比較用トナー(2)を得た。

【0247】上記で得られた本発明のトナー(1)～(4)、及び、比較用トナー(1)、(2)の諸特性を表2にまとめた。

【0248】

【表2】

トナーの諸特性

	トナー名 (=樹脂名)	分子量分布				THF不溶分 (wt%)	分子量5万以下の領域に 相当する低分子 量成分の 水酸基価 (mgKOH/g)
		P ₁ Mw	P ₂ Mw	分子量1000 以下の面積%	分子量100万 以上の面積%		
トナー 製造例1	(I)	4700	28万	11.2	2.0	0.7	2.5
トナー 製造例2	(II)	4500	25万	10.8	1.8	0.6	3.0
トナー 製造例3	(III)	7000	19万	12.8	0.9	0.2	8.6
トナー 製造例4	(IV)	8700	18万	13.2	0.8	0.3	14.6
トナー比較 製造例1	(i)	7000	(ショルダー)	15.7	0.1	0	21.7
トナー比較 製造例2	(ii)	8700	18万	12.2	0.4	0	22.4

P₁Mw：低分子量領域でのピーク分子量

P₂Mw：高分子量領域でのピーク分子量

【0249】実施例1～4、並びに、比較例1、2

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLBPPX(キヤノン製)を下記の条件に設定して用いた。

【0250】画像形成装置の好ましい一具体例を図1～図3を参照しながら説明する。

【0251】本実施例では感光体上のネガ(負極性)潜像をネガ(負極性)トナーを用いて現像する反転現像の装置を例にして説明する。

【0252】図1は本発明に適用するレーザービームプリンターの断面の概略的説明図である。

【0253】OPC感光体ドラム10(直径24mm)は、矢印の方向に回転し、帯電ロール11により暗部電位(V_d)が-600Vになる様に均一に帯電される。次に露光装置14により、画像部に露光が行われ、明部電位(V₁)が-150Vの静電潜像が形成される。感光体ドラム10とトナー担持体16(磁石17内包)上の現像剤層を非接触に間隙(300μm)を設定し、交流バイアス(f=1800Hz、V_{pp}=1400V)、及び、直流バイアス(V_{dc}=-400V)とをバイアス印加手段Vによりトナー担持体16に印加しながら画像部をネガトナーで現像してトナー像を感光体ド

ラム上に形成した。得られた該トナー像を転写ロール19によって記録材上にトナーを転写し、感光体表面上に残ったトナーをクリーナー13によりクリーニングする。一方、感光体ドラム10から分離された記録材Pは加熱定着装置Hにより記録材P上のトナー画像を定着する為に加熱定着処理される。以上の工程を繰り返して画像形成を行っている。この時、加熱定着装置Hの、加熱体21の検温素子21dの表面温度は130℃、加熱体21-加圧ローラー23間の総圧は6kg、加圧ローラーとフィルムのニップは3mmとし、定着フィルム22には、記録材との接触面にPTFEに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ50μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。

【0254】以上の設定条件で、常温常湿(25℃、60%Rh)環境下、4枚(A4サイズ)／分のプリントアウト速度で、本発明に係るトナー、及び、比較用トナーを補給しながら連続して6,000枚にわたりプリントアウト試験を行い、得られた画像を下記項目について評価した。また、同時に、用いた画像形成装置とトナーとのマッチングも評価した。

【0255】[プリントアウト画像評価]

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75 g/m²)に10,000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0256】

- ◎:非常に良好(1.40以上)
- :良好(1.35以上、1.40未満)
- △:普通(1.00以上、1.35未満)
- ×:悪い(1.00未満)

【0257】〈2〉ドット再現性

図4に示す模様をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

【0258】

- ◎:非常に良好(欠損2個以下/100個)
- :良好(欠損3~5個/100個)
- △:普通(欠損6~10個/100個)
- ×:悪い(欠損11個以上/100個)

【0259】〈3〉画像カブリ

「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。

【0260】

- ◎:非常に良好(1.5%未満)
- :良好(1.5%以上、2.5%未満)

- ◎:非常に良好(未発生)
- :良好(殆ど発生せず)
- △:普通(固着があるが、画像への影響が少ない)
- ×:悪い(固着が多く、画像ムラを生じる)

【0267】〈2〉感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況と

- ◎:非常に良好(未発生)
- :良好(わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
- △:普通(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)
- ×:悪い(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

【0269】〈3〉定着装置とのマッチング

定着ローラー表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

【0270】(1)表面性

- ◎:非常に良好(未発生)
- :良好(殆ど発生せず)
- △:普通(傷や割れがあるが、画像への影響が少ない)
- ×:悪い(顕著)

【0272】(2)残留現像剤の固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルムや定着ローラ

- ◎:非常に良好(未発生)
- :良好(殆ど発生せず)
- △:普通(固着があるが、画像への影響が少ない)
- ×:悪い(顕著)

- △:普通(2.5%以上、4.0%未満)
- ×:悪い(4.0%以上)

【0261】〈4〉定着性

定着性は、50 g/m²の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率(%)で評価した。

【0262】

- ◎:非常に良好(5%未満)
- :良好(5%以上、10%未満)
- △:普通(10%以上、20%未満)
- ×:悪い(20%以上)

【0263】〈5〉耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度を目視で評価した。

【0264】

- ◎:非常に良好(未発生)
- :良好(殆ど発生せず)
- △:普通(画像への影響が少ない)
- ×:悪い(顕著)

【0265】[画像形成装置マッチング評価]

〈1〉現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0266】

プリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0268】

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で評価した。

【0271】

一表面の残留現像剤の固着状況を目視で評価した。

【0273】

【0274】以上の結果を表3、4にまとめた。

【表3】

【0275】

プリントアウト画像評価結果

	トナーNo. (=樹脂No.)	プリントアウト画像評価				
		画像濃度	F ₁ 再現性	画像カブリ	定着性	耐ワレット生
実施例1	(I)	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	(II)	◎	○	○	◎	○
実施例3	(III)	○	○	○	△	△
実施例4	(IV)	○	△	△	△	△
比較例1	(i)	△	×	△	△	×
比較例2	(ii)	○	×	×	△	△

【表4】

【0276】

画像形成装置マッチング評価一覧

	現像スリーブ	感光体ドラム	定着フィルム耐久評価	
	表面性	表面性	表面性	残留トナー固着性
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	○	◎	○
実施例3	○	◎	○	○
実施例4	○	○	○	○
比較例1	×	△	△	×
比較例2	△	×	×	△

【0277】トナーの製造例5、並びに、トナーの比較製造例3

磁性粒子粉末100重量部の代わりにカーボンブラック（BET比表面積＝55m²/g）10重量部を用いた以外はトナーの製造例1、及び、トナーの比較製造例1と同様にして本発明のトナー（V）と比較用トナー（i

ii）を得た。

【0278】上記で得られた本発明のトナー（V）と比較用トナー（iii）の諸特性を表5にまとめた。

【0279】

【表5】

トナーの諸特性

	トナーNo.	分子量分布				THF不溶分 (wt%)	分子量5万以下の領域に 相当する低分子 成分の 水酸基価 (mgKOH/g)
		P.Mw	P _z Mw	分子量1000 以下の面積%	分子量100万 以上の面積%		
トナー 製造例5	(V)	4700	25万	10.6	1.6	9.4	2.4
トナー比較 製造例3	(iii)	7000	(シグマ)	16.9	0.5	2.0	21.0

【0280】上記トナー（V）と比較用トナー（iii）を各々7重量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒径＝55μm）93重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤（A）と、比較用現像剤（a）を調製した。

【0281】実施例5、並びに、比較例3

本実施例に用いた画像形成装置について説明する。

【0282】本実施例では、中間転写体を有する反転現像の装置を例にして説明する。

【0283】図5は本発明に適用するカラー複写機の断

面の概略的説明図である。

【0284】感光体ドラム51は、基材51a上に有機光半導体を有する感光層51bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラー52（導電性弾性層52a、芯金52b）により感光体ドラム51上に約-600Vの表面電位に帯電させる。露光53は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電画像が形成される。複数の現像器54-1、54-2、54-3、54-4のいずれかを用い感光体51上に反転現像方法を用いトナー像を得た。該トナー像は、中間転写体55（弾性層55a、支持体として芯金55b）上に転写され中間転写体55上に四色の色重ね顔色像が形成される。感光体51上の転写材トナーはクリーナー部材58により、残トナー容器59中に回収される。

【0285】中間転写体55は、パイプ状の芯金55b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジエンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層55bをコーティングした。該コート層55bの硬度は、「JIS K-6301」に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体51から中間転写体55への転写に必要な転写電流は約5 μA であり、これは電源より+500Vを芯金55b上に付与することで得られた。

【0286】転写ローラ57の外径20mmで直径10mmの芯金57b上にカーボンの導電性付与部材をエチレンプロピレンジエン系三元共重合体（EPDM）

の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層57aを有し、弾性層57aの体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ で、「JIS K-6301」の基準の硬度は35度の値を示すものを用いた。転写ローラには電圧を印加して15 μA の転写電流を流した。

【0287】加熱定着装置Hにはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は60mmであった。また、定着温度は160℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0288】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）環境下、6枚（A4サイズ）／分のプリントアウト速度で現像剤（A）及び比較用現像剤（a）の各々を逐次補給しながら単色での連続モード（すなわち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0289】また、同時に用いた画像形成装置と上記現像剤のマッチングについても評価した。

【0290】尚、クリーニングにより回収された残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し、再使用した。

【0291】以上の評価結果を表6、7にまとめる。

【0292】

【表6】

プリントアウト画像評価結果

	現像剤No.	プリントアウト画像評価				
		画像濃度	ドット再現性	画像カブリ	定着性	耐付着性
実施例5	A	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	a	△	×	×	△	×

【0293】

【表7】

画像形成装置マッチング評価一覧

	現像スリーブ	感光体ドラム	定着ローラー耐久評価	
	表面性	表面性	表面性	残留トナー固着性
実施例5	◎	◎	◎	◎
比較例3	×	×	△	×

【0294】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、結着樹脂を構成する各成分を特定することにより、良好な定着可能温度領域を有し、且つ、ドット再現性に優れ、カブリのない安定した良好なトナー画像を長期にわたって形成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図3】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時の

フィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図4】トナーの現像特性をチェックする為のチェッカ一模様の説明図である。

【図5】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

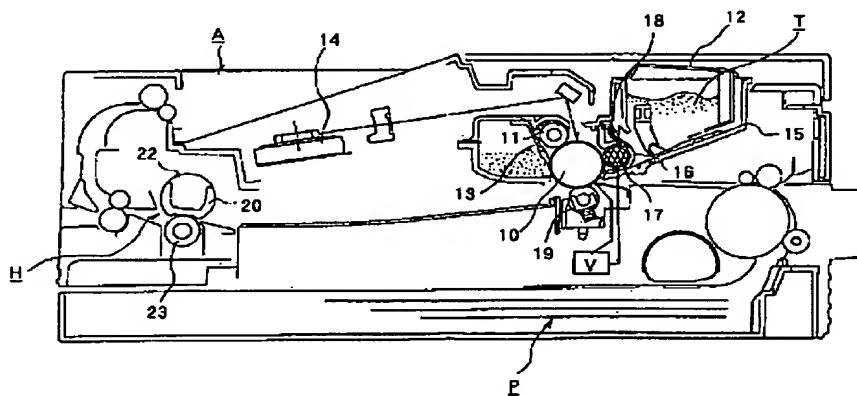
【図6】本発明の実施例に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図7】本発明の実施例に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

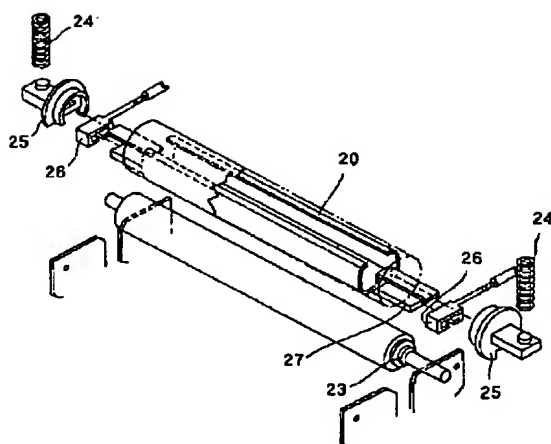
【符号の説明】

- | | |
|--------------------|-----------------|
| 10 静電潜像担持体（感光体ドラム） | 17 磁界発生手段 |
| 11 帯電器（帯電ロール） | 18 弾性層厚規制部材 |
| 12 カートリッジ | 19 転写手段（転写ロール） |
| 13 クリーニング手段 | 20 ステー |
| 14 露光手段 | 21 加熱体 |
| 15 現像剤収納容器 | 21 a ヒーター基板 |
| 16 トナー担持体（現像スリーブ） | 21 b 発熱体 |
| | 21 c 表面保護層 |
| | 21 d 検温素子 |
| | 22 定着フィルム |
| | 23 加圧ローラー |
| | 24 コイルばね |
| | 25 フィルム端部規制フランジ |
| | 26 給電コネクター |
| | 27 断電部材 |
| | 28 入口ガイド |
| | 29 出口ガイド（分離ガイド） |

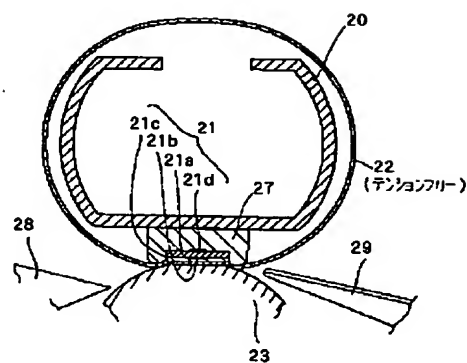
【図1】



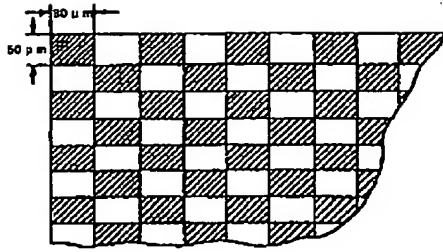
【図2】



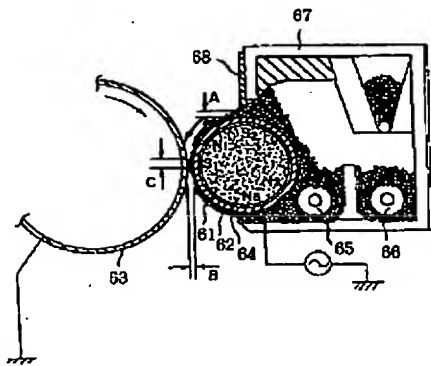
【図3】



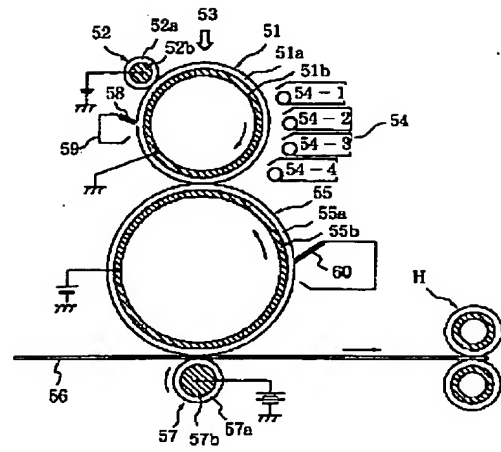
【図4】



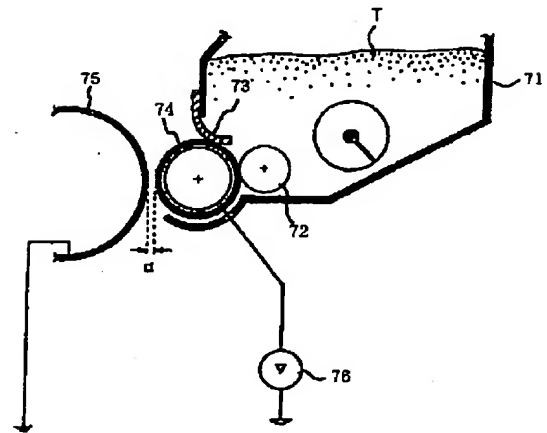
【図6】



【図5】



【図7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.